

BEST AVAILABLE COPY

MULTIPLE OXIDE, MULTIPLE OXIDE SUPPORT AND CATALYST CONTAINING THE MULTIPLE OXIDE

Patent number: JP10182155
Publication date: 1998-07-07
Inventor: SUZUKI TADASHI; SOFUGAWA HIDEO
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- international: *B01D53/94; B01J21/06; B01J23/10; B01J23/16; B01J23/63; B01J32/00; C01F17/00; C01G25/00; B01D53/94; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/16; B01J23/54; B01J32/00; C01F17/00; C01G25/00; (IPC1-7): C01G25/00; B01D53/94; B01J21/06; B01J23/10; B01J23/16; B01J23/63; B01J32/00; C01F17/00*
- european:
Application number: JP19970266748 19970930
Priority number(s): JP19970266748 19970930; JP19960266289 19961007; JP19960273677 19961016; JP19960273683 19961016

Report a data error here

Abstract of JP10182155

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multiple oxide having the respective constitutive elements highly dispersed therein, the multiple oxide support and a catalyst containing the multiple oxide.
SOLUTION: This multiple oxide is obtained by a step of forming an oxide precursor in a short time (within a few seconds) from a salt solution of a plurality of elements and a baking step of baking the obtained precursor into the objective multiple oxide, and/or by forming a precursor from the highly concentrated salt solution and directly baking the precursor, and in each resulting phase, the respective elements are in the form of virtually homogeneous solid solution; or the respective layers are highly dispersed when 2 \geq phases are contained in the resulting oxide. The 2nd objective multiple oxide support is obtained by forming a multiple oxide precursor consisting of a plurality of elements in a short time from a salt solution of these elements and subsequently being baked therethrough. The 3rd objective catalyst containing the multiple oxide is obtained by forming the multiple oxide in the presence of a catalytically active metal. The above multiple oxide is broadly applicable to sensor materials, electric cell materials, catalytic materials, optical materials, semiconductor materials, structural materials, etc., and the multiple oxide support and multiple oxide-containing catalyst are also useful as an exhaust gas catalyst stably supporting a noble metal and excellent in sulfur poisoning resistance, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182155

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C 0 1 G 25/00
B 0 1 D 53/94
B 0 1 J 21/06
23/10
23/16

C 0 1 G 25/00
B 0 1 J 21/06
23/10
23/16
32/00

A
A
A

ZAB

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-266748

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(31)優先権主張番号 特願平8-266289

(32)優先日 平8(1996)10月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平8-273677

(32)優先日 平8(1996)10月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平8-273683

(32)優先日 平8(1996)10月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 鈴木 正

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 曾布川 英夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 複合酸化物、複合酸化物担体および複合酸化物含有触媒

(57)【要約】

【課題】各構成元素を高度に均一に分散させた複合酸化物、複合酸化物担体、複合酸化物含有触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】複数元素の塩溶液から、短時間で酸化物前駆体を形成する工程と、得られた前駆体を焼成して複合酸化物とする焼成工程を経て得るか、および／または、高濃度の該塩溶液から前駆体を形成し、該前駆体を直接焼成して得られ、各相の中では各元素がほぼ均一に固溶し2相以上の相を含む場合には、各層が高度に分散して存在している複合酸化物。複数元素の塩溶液を短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形成し、これを介して焼成して形成された複合酸化物担体。該複合酸化物前駆体形成時に触媒活性金属を存在させて形成した複合酸化物含有触媒。複合酸化物は、センサ材料、電池材料、触媒材料、光学材料、半導体材料、構造材料等の広範囲に应用が可能であり、複合酸化物担体および複合酸化物含有触媒は貴金属を安定に保持し、耐硫黄被毒性等に優れた排ガス触媒としても有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数元素の塩溶液から短時間（数秒以内）で前駆体を形成する前駆体形成工程と、
得られた該前駆体を加熱して複合酸化物とする焼成工程
によって製造されることを特徴とする複合酸化物。

【請求項2】高濃度の複数元素の塩溶液を用いて該複数
元素からなる酸化物前駆体を形成し、該酸化物前駆体を
直接焼成することにより製造される複数の相を含むこと
を特徴とする複合酸化物。

【請求項3】セリウムもしくはジルコニウムのうち少な
くとも1種、およびアルミニウムからなる複数元素の塩
溶液と、短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形
成する前駆体形成工程と、
得られた該酸化物前駆体を加熱して複合酸化物とする焼
成工程によって製造されることを特徴とする複合酸化物
担体。

【請求項4】セリウム、ジルコニウムおよびアルミニウ
ムのうち少なくとも2種からなる複数元素の塩と触媒金
属の塩とを含む塩溶液と、短時間で該複数元素からなる
酸化物前駆体と該触媒金属とを含む混合物を析出させる
前駆体形成工程と、
析出した該混合物を加熱して得られる該触媒金属を含む
複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特
徴とする複合酸化物含有触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、複合酸化物、複合
酸化物担体および触媒金属を含む複合酸化物含有触媒に
関する。

【0002】

【従来の技術】排ガス浄化に用いられる三元触媒は、高
温にさらされるとセリアによって発揮される酸素吸蔵能
力（以下OSCと称する）が低下する。これは白金、パ
ラジウムなどの触媒活性金属と、助触媒のセリアの凝集
や、触媒活性金属の酸化、ロジウムの担体への固溶など
によっておこる。さらに酸素吸蔵能力が低い触媒におい
ては、触媒活性金属の使用環境が、変動する雰囲気にと
さらされやすく、触媒活性金属（白金、パラジウム、ロジ
ウム）の劣化（凝集や固溶）がさらに促進される不具合
がある。

【0003】そこで特開平4-4043号公報ではアル
ミナ、セリア、ジルコニアを共沈殿させジルコニアを前
記の各元素間に分散させることによって、これを解決し
ようとした酸化物担体の開示がある。また、特開平7-
300315号公報では、帯電粒子（アルミナ）を加え
ることによってセリウムおよびジルコニウムイオンを沈
殿させた酸化物担体の開示がある。しかし、ここで開示
された共沈殿方法および混合率では、各構成元素の分散
性はOSCや浄化率を改善するほどには向上しなかつ
た。

【0004】また、特開平7-315840号公報で
は、セリウム塩とジルコニウム塩を含む溶液から得た沈
殿物とアルミナ粉末とを混合して形成した、酸化アルミ
ニウム-酸化セリウム-酸化ジルコニウム含有化合物担
体の開示がある。しかし、この方法によっても、各構成
成分が高い分散性をもつ複合酸化物担体を製造すること
ができない。

【0005】また、アルミナ粉末にセリウム塩とジルコ
ニウム塩を含む溶液を含浸して調整した担体では、酸化
セリウムと酸化ジルコニウムの分散性は高いものの酸化
セリウムと酸化ジルコニウムの複合化（固溶）が十分で
ないという不具合がある。さらに、活性アルミナ粉末と
セリア-ジルコニア複合酸化物粉末とを混合した担体に
貴金属を吸着担持した触媒も知られているが、これも低
温域でのOSCが十分でなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に
鑑みてなされたもので、各構成元素を高度に均一分散さ
せ複数の相を含む耐熱性に優れた複合酸化物、特に触媒
担体としての耐熱性を向上させるため該複合酸化物担体
を構成するセリウムおよび／またはジルコニウムを含む
酸化物の結晶子、および2次粒子の大きさを特定の値以
下とした複合酸化物担体と、高温下でも活性触媒金属の
粒成長や担体中への固溶がなく耐熱性に優れた複合酸化
物含有触媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】従来の混合手段のよう
に、各構成元素成分の塩の溶解溶液に徐々に塩基性溶液
を加えた場合は、個々の構成元素の沈殿するpHの違い
により、低いpHで沈殿しやすい構成元素（例えば、水
酸化ジルコニウム）が先に沈殿し、単一の構成元素だけ
で凝集体を形成する。その後、他の構成元素が沈殿し凝
集体を形成する。そのため、目的とする個々の構成元素
の高度な分散性が得られない。その結果、焼成後におい
ても十分な複合化（固溶）が得られないという問題があ
った。

【0008】本発明者らはこの問題点の解決のため、鋭
意検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。本
発明の複合酸化物は、複数元素の塩溶液から短時間（数
秒以内）で前駆体を形成する前駆体形成工程と、得られ
た該前駆体を加熱して複合酸化物とする焼成工程によつて
製造されることを特徴とする。

【0009】本発明の複合酸化物は、高濃度の複数元素
の塩溶液を用いて該複数元素からなる酸化物前駆体を形
成し、該酸化物前駆体を直接焼成することにより製造さ
れる複数の相を含むことを特徴とする。本発明の複合酸
化物担体は、セリウムもしくはジルコニウムのうち少な
くとも1種、およびアルミニウムからなる複数元素の塩
溶液と、短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形
成する前駆体形成工程と、得られた該酸化物前駆体を加

熟して複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特徴とする。

【0010】本発明の複合酸化物含有触媒は、セリウム、ジルコニウムおよびアルミニウムのうち少なくとも2種からなる複数元素の塩と触媒金属の塩とを含む塩溶液と、短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体と該触媒金属とを含む混合物を析出させる前駆体形成工程と、析出した該混合物を加熱して得られる該触媒金属を含む複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特徴とする。

【0011】前記複数元素の塩溶液は、さらにアルカリ金属、バリウムを含むアルカリ土類金属元素、鉄を含む遷移金属元素、およびランタンを含む希土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。前記短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形成する前駆体形成工程は、短時間で混合できる高速混合手段により前記塩溶液と前記アルカリ性溶液とを数秒以内で混合することが望ましい。

【0012】前記複数元素からなる酸化物の前駆体は、該前駆体をデカンテーション手段により単離焼成し形成してもよい。前記触媒金属元素は、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる少なくとも1種の貴金属であることが望ましい。前記複合酸化物は、セリアとジルコニアの結晶子径が空气中1000℃5時間の加熱前後においても10nm以下であるとともに、該酸化物中に含まれるセリウムとジルコニウムの60%以上が粒子径30nm以下の2次粒子として分散していることが望ましい。

【0013】前記焼成工程は、前記前駆体をデカンテーション手段により混合液より単離・精製する分離工程と、単離された前駆体を焼成する焼成工程と、からなることができる。前記分離工程では、高分子凝集剤、界面活性剤、もしくは水溶性高分子のうち少なくとも1種を前駆体と混合液に添加、および／または前駆体の洗浄液に添加して不純物を除去しても良い。

【0014】また、上記複合酸化物含有触媒の焼成工程では、前駆体の焼成前に、高分子凝集剤、水溶性高分子、界面活性剤、カーボン粉末などを混合した後、焼成しても良い。遷移金属には希土類金属やジルコニウムを含むものである。すなわち、周期律表の第4、第5、第6周期の1B、2B、3A、4A、5A、6A、7A、8族の金属を意味する。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム等の周期律表の第2～第7周期の1A、2A族の金属元素を意味する。また、この複合酸化物は触媒材料、たとえば、センサや電池の活性物質や電極材料、光学材料、半導体材料、構造材料、および一般的排気浄化触媒として用いることができる。たとえば、三元触媒、NO_x触媒あるいは酸化触媒などの担体、あるいは担体の一部、および助触媒の担持方法に関するものである。

【0015】またこの複合酸化物としては、Al₂O₃/(Ce, Zr)O₂、Al₂O₃/ZrO₂、Al₂O₃/CeO₂、SiO₂/(Ce, Zr)O₂、SiO₂/TiO₂、ZrO₂/TiO₂、ZrO₂/SiC、Al₂O₃/Pt、Al₂O₃/Rh、Al₂O₃/Pdなど種々の組成の複合酸化物およびその組み合わせとして考えられる。なお、本発明の複合酸化物とは、複合酸化物担体と複合酸化物含有触媒を含んだものをさす。

【0016】本発明の複合酸化物担体および複合酸化物含有触媒は、担体を構成するセリウムもしくはジルコニウムの1種とアルミニウムとが極めて均一に分散した複合酸化物を構成している。このため担体の耐熱性が向上し、担体を構成する複合酸化物の粒の肥大化、粒同士の焼結が抑制される。このため本発明の複合酸化物担体を使用する触媒は耐熱特性に優れたものとなる。

【0017】

【発明の実施態様】本発明の複合酸化物は、以下に述べる複合酸化物担体と同じ製造方法、あるいは、高濃度の複数元素の塩を含む溶液から得られる前駆体を直接焼成するという製造法を採用することで、複合酸化物を構成する複数の元素は、2相以上の複数の相を形成することができる。

【0018】本発明の複合酸化物担体および複合酸化物含有触媒は、その製造方法に起因する特徴を持つ。すなわち、本発明の複合酸化物担体および複合酸化物担体含有触媒は、前駆体形成工程と焼成工程とからなる方法で製造された複合酸化物に特色がある。なお、複合酸化物含有触媒は、前駆体形成工程で複合酸化物の前駆体を形成する際に、触媒成分を同時に複合化するもので、複合酸化物の前駆体を形成する点に関しては、本発明の複合酸化物担体および複合酸化物担体含有触媒は同一である。このため、本発明の複合酸化物担体についてまず説明する。

【0019】本発明の複合酸化物担体の前駆体形成工程は、複合酸化物を構成するセリウムもしくはジルコニウムのうち少なくとも1種、およびアルミニウムからなる複数元素の塩溶液と、たとえば、アルカリ性溶液とを高速混合手段により混合して、該複数元素からなる酸化物前駆体を形成する工程である。担体を構成する元素としては、セリウム、ジルコニウムおよびアルミニウム以外に、アルカリ金属、バリウムを含むアルカリ土類金属、鉄を含む遷移金属元素、およびランタン、イットリウムを含む希土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を含むものとしてすることができる。

【0020】前記遷移金属には希土類金属やジルコニウムを含むものである。すなわち、周期律表の第4、第5、第6周期の1B、2B、3A、4A、5A、6A、7A、8族の金属を意味する。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム等の周期律

表の第2～第7周期の1A、2A族の金属元素を意味する。

【0021】また、上記の金属酸化物を含む複合酸化物は触媒材料、例えば、センサや電池の活性触媒や、電極材料、一般的排ガス浄化触媒、光学材料、半導体材料、構造材料等として用いることができる。具体的には、たとえば、三元触媒、 NO_x 触媒あるいは酸化触媒などの担体、あるいは担体の一部、および助触媒の担持方法に利用できる。

【0022】セリウム(Ce)およびまたはジルコニウム(Zr)をアルミナ中に高度に均一に分散させて複合酸化物とするためには、その組成は、 $\text{Al}:(\text{Ce}+\text{Zr})$ 原子比が1:0.01～1:5の範囲が好ましい。さらに、 $\text{Al}:(\text{Ce}+\text{Zr})$ 原子比が1:0.02～1:2さらに好ましくは1:0.05～1:1の範囲がより好ましい。

【0023】また、触媒担体として貴金属を安定に保つ担体とするためには、アルミナとジルコニアとの比率は、 $\text{Al}:\text{Zr}$ 原子比が1:0.01～1:5の範囲であり、 $\text{Al}:\text{Zr}$ 原子比が1:0.02～1:2の範囲がより好ましい。さらに1:0.02～1:1が好ましい。さらに、 Al と Zr :その他の添加剤の合計の原子比が1:0.01～1:0.2の範囲が望ましい。

【0024】複合酸化物担体が高温耐久試験後においても高いOSCを維持するためには、アルミナとセリアおよびジルコニアとの比率は、 $\text{Al}:(\text{Ce}+\text{Zr})$ 原子比が1:0.2～1:2の範囲であり、 $\text{Ce}:\text{Zr}$ 原子比が1:5～1:0.2であることが好ましい。さらに、 $\text{Ce}:\text{Zr}$ 原子比が1:0.8～1:1.25であることがより好ましい。

【0025】なお、貴金属の安定化のみを目的とする担体では、特にセリアを添加する必要はない。OSCが必要な担体においてはセリウムを添加する必要がある。その他の添加剤元素には、安定剤としてBa、Laなどのアルカリ土類金属、希土類金属から選ばれる1種類以上の添加剤を用いても良い。これらの添加剤元素は多く添加し過ぎると逆に耐熱性を低下させるので好ましくない。

【0026】セリウム、ジルコニウム、アルミニウム等の本発明の複合酸化物を形成する各構成元素は塩として使用され、これら塩が均一に溶解する溶媒を用いて複数の構成元素を溶解した塩溶液に調整される。各構成元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが利用できる。また、構成元素の塩を均一に溶解する溶媒としては、水、アルコール類が使用できる。さらに、たとえば、硝酸アルミニウムの原料として、水酸化アルミニウムと硝酸と水とを混合して用いても良い。

【0027】前記塩溶液に短時間で高速混合するアルカリ性溶液としては、各構成元素が十分に複合化(固溶)し、高度な分散性を有する前駆体が形成できる溶液が利

用できる。例えば、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。なお、アルカリ性溶液のpHは、9以上であることが前駆体の析出反応を促進するのでより好ましい。

【0028】形成された複数の構成元素の塩の溶解溶液とアルカリ性溶液とは、短時間で混合できる高速混合手段によって混合され、溶解溶液のアルカリ溶液による中和作用で沈殿物が析出し、酸化物の前駆体が形成される。この高速混合手段としては、構成元素が均一に溶解した塩溶液(A)と構成元素の塩と当量以上の塩基性物質を溶解した溶液(B)とを、ある一定容積内において極短時間(数秒以内好ましくは1秒以内)で混合可能な手段をいう。この手段は混合時間が短いものであれば、特定のものに限定されない。塩の溶解溶液およびアルカリ性溶液は予め加熱しておいても、あるいは加圧しておいても良い。

【0029】例えば、高速混合手段として、所定容量の容器に(A)液を用意し、別の容器に(B)液を用意し、(A)液を強力に攪拌しながら、その中に(B)液を注入して極短時間で混合する手段、また、上記のA液とB液を逆に混合する手段、さらに、図1に示すように、容器内に急速回転可能な円盤を設け、該容器の下方には混合液および生成する酸化物前駆体の受け部を設け、回転している円盤上に(A)液と(B)液とを同時に注入して円盤上で遠心力を利用して両液を高速混合するとともに下方で生成物を捕集する手段、さらには、図2に示すような渦巻き状の回転翼を持つシリンダー状容器内で回転翼を高速回転させ(A)液の中に(B)液を導入して高速で混合しシリンダーの開口より生成した酸化物前駆体を捕集する方法などが挙げられる。

【0030】この高速混合では、構成元素の塩溶液とアルカリ性溶液とがpHの微妙な違いによる各種酸化物前駆体の析出速度の差異が解消される。そして、易溶性の酸化物前駆体も難溶性の酸化物前駆体も直ぐに同時に析出でき、所望の組成で均一に分散した酸化物前駆体が形成できる。すなわち、高速混合手段により析出速度が速く、特定の酸化物が優先して析出することが無く、全ての酸化物が同時に析出する。このため全ての酸化物は前駆体として均一に析出する。その結果、前駆体は構成元素の種類に関係せず所望の組成で、高度に均一分散した微粒子を形成することができる。

【0031】生成した酸化物前駆体は、デカンテーションあるいは濾過により母溶液より分離し、さらに洗浄精製することにより残存する塩を希釈除去してもよい。この前駆体を分離する際に、混合液または洗浄液に高分子凝集剤、界面活性剤、水溶性高分子などを加えて分離、洗浄をおこなうことで分離の作業性の向上と前駆体の性状を良好にすることができる。

【0032】なお、ここでいうデカンテーションとは、

容器の底に沈殿した酸化物前駆体とその上方の上澄み液とを、上澄み液を静かに流し去って除去し、沈殿物を回収する手段をいう。例えば、次のようにしてデカンテーションがなされる。複合酸化物前駆体が析出した水溶液10リットルを攪拌しながら、脱イオン水1リットル当たり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液により5倍に希釈する。その後高分子凝集剤の0.1%水溶液12リットルを添加し、この液を均一に40rpm程度の速度で緩やかに攪拌する。その後約20分間静置し、上澄みを除去する。さらに同一操作を2回繰り返す。

(ただし2回目以降の高分子凝集剤水溶液の添加量は4リットルとする。)

また、例えば、炭酸バリウムを含む複合酸化物前駆体が析出した水溶液中の不純物、例えば硝酸アンモニウム塩を除くため、この水溶液を攪拌しながら、脱イオン水1リットル当たり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液により、5倍に希釈する。その後1日静置した後上澄みを除去し、さらに同一操作を2回繰り返し、水溶液中の不純物(硝酸アンモニウム塩)を1%以下に除去する。その後、フィルタープレスにより濾過することにより、フィルタープレスしたケーキ中に含まれる硝酸アンモニウム塩を0.1%程度まで低下させる。デカンテーション中に炭酸アンモニウム水溶液を用いる理由は、沈殿している炭酸バリウムの再溶解を防止するためである。なお、バリウムなどの可溶性の元素を添加しない場合は、炭酸アンモニウムを添加する必要はない。しかし、デカンテーションの方法は特にこれに限定されない。

【0033】酸化物前駆体より不純物を除去することにより、複合酸化物前駆体の焼成過程において、構成成分の複合化(固溶)を促進する効果がある。また、焼成過程でのNO_xガスの発生量を低減できる効果がある。高分子凝集剤、界面活性剤、水溶性高分子、過酸化水素水の添加は、デカンテーションの効率や濾過性を向上させたり、焼成後の酸化物担体の細孔容積を大きくしたり、構成成分の複合化を促進することができる。

【0034】具体的には、高分子凝集剤を使用することにより、析出した酸化物前駆体の微細粒子を高分子凝集剤を構成する分子量数万の直鎖状の高分子に吸着させて、フロックと呼ばれる数mmから1cm程度の凝集体とすることができる。これにより、デカンテーション中の酸化物前駆体の沈降速度を高め、水洗効率を向上させる。また、前駆体が凝集体を形成するため、その後の濾過工程が容易になる。さらに、目の粗い濾布を用いて高速でフィルタープレスあるいはベルトプレスをおこなうことで濾過工程の時間を短縮することができる。

【0035】高分子凝集剤、界面活性剤、水溶性高分子の種類は特に限定されない。カチオン系、アニオン系、ノニオン系の高分子でよい。しかし、ナトリウム、硫酸、塩素等が触媒中に残存すると触媒活性を低下させる

恐れがあるため、可能であればノニオン系の高分子を用いることが望ましい。高分子凝集剤としては、市販の凝集剤、界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、水溶性高分子としてはセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0036】また、高分子凝集剤、界面活性剤、水溶性高分子あるいはカーボン粉末から選んだ1種類以上を添加することにより、焼成後の複合酸化物に細孔を形成させることができる。この細孔容積は、高分子の種類や添加量によって決まるが、特に制限するものではない。さらに、過酸化水素水を添加しておく構成成分の複合化(固溶)を促進させることができる。

【0037】分離精製された析出物は、乾燥後、焼成される。乾燥方法は特に限定されないがスプレードライ、気流乾燥、真空乾燥等を行っても良い。焼成時に洗浄時に使用した高分子凝集剤、水溶性高分子、界面活性剤が残存していると焼成時に酸化物に細孔を形成して触媒性能を高めることができる。また、析出物にカーボン等の微粒子粉末を混合した後焼成しても良い。

【0038】焼成は、通常600℃以上の大気中で1時間以上行うのが好ましい。また、大気中での焼成前に、窒素ガス等の不活性ガス気流中で仮焼してもよい。酸化物前駆体は、焼成により酸化されて複合酸化物が生成する。また、焼成は500℃以上、望ましくは900℃以上の還元雰囲気中で焼成してもよい。なお、得られた焼成物を粉碎等の手段により細かい複合酸化物とすることもできる。これにより各構成元素が高度に均一に分散した複合酸化物粉末が容易に得られる。

【0039】製造される複合酸化物は、各構成元素が固溶等でほぼ均一な分散状態を保持する。複合酸化物を構成するセリアージルコニアの結晶子径は5nm以下であることが好ましい。さらに、該複合酸化物担体は、空气中1000℃で5時間処理した後においてもセリアージルコニアの結晶子径が10nm以下であるとともに、複合酸化物中に含まれるセリウムとジルコニアの60%以上が30nm以下、より好ましくは20nm以下の2次粒子として分散していることが望ましい。

【0040】この場合の結晶子径や粒子径の定義としては、セリアージルコニア結晶子や粒子の間に、アルミナ粒子またはアルミニウム原子が介在している間隔を意味する。また、アルミナ粒子やアルミナ結晶子に、セリアージルコニア結晶または粒子または原子が介在物として分散している間隔であってもよい。複合酸化物中の結晶子径の粒子径が30nmより大きくなると、複合酸化物担体触媒として有効に作用するセリアおよび/またはジルコニアの割合が低下し、貴金属の活性が低下したり、触媒としてのOSCが低下して変動雰囲気下での三元触媒のNO_x、HC、COに対する浄化性能が低下するので好ましくない。さらに、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合化(固溶)が十分でない場合もOSCと浄

化性能が低くなるので好ましくない。また、担持される触媒活性金属（白金、パラジウム、ロジウム）の劣化（凝集や担体中への固溶）が促進されるので好ましくない。

【0041】この複合酸化物は、スラリー状にして、例えばアトライター、ボールミルなどの粉碎機を用いて粉碎混合することにより、2次粒子径を平均粒子径として $3\mu\text{m}\phi$ 以下にすることが可能である。このスラリー状の複合酸化物は、ハニカム担体等にコートして自動車等の排ガス浄化用の三元浄化触媒用の担体として利用できる。

【0042】すなわち、本発明の複合酸化物は、さらに触媒活性の貴金属、例えば白金、パラジウムおよびロジウムから選ばれる少なくとも1種を担持して触媒とすることができる。例えば、コージュライト製あるいはメタル製のモノリス基体に、貴金属を担持した複合酸化物を被覆するか、または、モノリス基体にこの複合酸化物を予め担持し、その後、貴金属元素を担持して排ガス浄化用の三元触媒として使用できる。この複合酸化物担体に担持された貴金属触媒は、耐熱性に優れ、さらに耐硫黄被毒性、耐燐被毒性を示す。

【0043】本発明の複合酸化物含有触媒は、前記した複合酸化物に予め貴金属元素が混合、分散されているものである。すなわち、酸化物の前駆体を形成する塩溶液に貴金属元素が塩として溶解している。そしてこの塩溶液とアルカリ製溶液とを高速混合手段により混合することにより貴金属元素と複合酸化物を形成する複数の元素を含む酸化物前駆体を得られる。そしてこれを焼成することにより貴金属が混在した複合酸化物からなる触媒を得られる。

【0044】前記貴金属元素は、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。本発明の複合酸化物含有触媒は、アルミニウム、セリウム、ジルコニウムのうち少なくとも2つの元素を含む酸化物と、貴金属元素とが混合し均一に分散した状態に形成される。そのため貴金属の特性が有効に生かされると共に、貴金属の安定性、構成元素の分散性が向上するため、例えばセリウムとジルコニウムを含む場合は評価温度300℃でのOSCが従来の触媒に比べて、約2倍以上向上する。

【0045】また、貴金属は複合酸化物中に均一に微細粒子として分散するため、凝集しにくくなる。その結果、耐熱性に優れ、貴金属を安定に保持し、高いOSCや、HC、CO、NOxの高い浄化率を得ることおよび耐硫黄被毒性、耐燐被毒性に優れた複合酸化物触媒となる。触媒となる貴金属元素の量は、通常の触媒活性を示す範囲の量、例えばモノリス触媒1リットル当たり0.05~20g/リットル程度（粉末の状態では0.02~10重量%）であれば良く特に限定されない。

【0046】本発明の複合酸化物含有触媒には、その他

安定剤としてバリウム（Ba）、鉄（Fe）、ランタン（La）などのアルカリ土類、アルカリ金属、遷移金属、希土類金属などを含んでいてもよい。また、本発明の複合酸化物含有触媒を従来の触媒あるいは触媒担体と混合して用いてもよい（粉末同士の混合あるいは貴金属の一部を、後から含浸しても用いることが可能である）。

【0047】さらに以上説明してきた合成法において、高濃度の複合酸化物の塩溶液と、高濃度のアルカリ性溶液を用いて酸化物前駆体を形成し、酸化物前駆体を直接焼成する方法を用いてもよい。これにより、1. 前駆体の粘度が高くなりブラウン運動を阻害したり、高濃度の不純物が前駆体中の微細な沈殿物へ吸着し、核の成長を抑制したまま酸化物になるため、微細な結晶子径や粒子径を維持した複合酸化物を合成できる。2. 前駆体中に含まれる不純物が焼成中に分解脱離することにより、複合酸化物を粉碎しやすい状態にすることが可能となる。3. 工程中から排水処理の必要が無くなる等の効果が得られる。

【0048】ここで言う高濃度とは、溶液に含まれる複数元素の塩や、アルカリ性溶液が安定に保たれる濃度でよく、加温あるいは加圧して溶解度を高めたものであってもよい。

【0049】

【実施例】以下実施例により具体的に説明する。

（実施例1）硝酸アルミニウム9水和物2.35モル、硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸セリウム（III）0.25モル、硝酸バリウム0.05モル、脱イオン水5768mlを混合溶解した水溶液（A液）と、アンモニア水8.312モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合溶解した水溶液（B液）を調整し、図1に示す高速混合装置を用い回転盤をおよそ5000rpmの速度で回転させ、その回転盤上にA液とB液とを同時に注いで1秒以内に両液が均一に混合する速度で注入した。

【0050】混合液および析出した酸化物前駆体は遠心力により器壁にぶつかり下方に流下して酸化物前駆体とともに捕集される。捕集された混合液攪拌により析出物を均一に保持し、生成した複合酸化物前駆体との混合物は、デカンテーションにより上澄み溶液を除き、さらに洗浄液を添加して複合酸化物前駆体を洗浄して洗浄液に含まれる硝酸アンモニウム塩の量が10分の1以下になるまで繰り返して洗浄液を加えデカンテーションによる洗浄を行った。

【0051】なお、前記のデカンテーションの方法としては、特に限定されないが、複合酸化物前駆体が析出した水溶液中の不純物、例えば硝酸アンモニウム塩を除去するため、この水溶液を攪拌しながら、脱イオン水1リットル当たり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液により、混合液を5倍に希釈する。その後1日静置し

上澄みを除去し、水溶液中の不純物（硝酸アンモニウム塩）を10%以下になるまで除去した。

【0052】その後フィルタープレスにより濾別することにより、フィルタープレスしたケーキ中に含まれる硝酸アンモニウム塩を約1%程度まで低下させた。デカンテーション中に炭酸アンモニウム水溶液を用いる理由は、沈殿している炭酸バリウムの再溶解を防止するためである。得られた複合酸化物前駆体は105℃にて約20時間乾燥させた後、650℃で1時間焼成した。焼成して得た焼成物の塊をボールミルにより粉碎して所望の構成元素が均一に分散した粉末の複合酸化物を得た。

【0053】この粉碎複合酸化物100重量部に水100部、硝酸アルミニウム9水和物20重量部、ペーマイト5重量部を混合し、アトライターで約2時間攪拌混合して複合酸化物担体のスラリーを得た。このスラリーを400セル/インチのコーゼライト製モノリス担体にコートし、触媒容量1リットル当たり200gの複合酸化物担体がコートされた触媒担持用の複合酸化物担体を得た。

【0054】なお、アトライターとは、内容積6リットルのジルコニア製容器内に直径5ミリメートルのジルコニアボール6kgを充填し、その中へ複合酸化物担体のスラリー原料2kgを入れ、この中でジルコニア製の回転翼を150rpmで回転させることにより複合酸化物担体をスラリー中で粉碎混合するものである。これにより触媒担体用の複合酸化物担体粉末の2次粒子径を平均粒子径として3μm以下とした。

【0055】本実施例では、上記の様なアトライターを用いたが、通常用いられるボールミルに触媒担体スラリー*

*一の原料を入れ粉碎混合してもよい。また、粉碎混合の方法としては特に限定されない。上記で処理した複合酸化物担体を硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり1.5gの白金を吸着担持した。その後、乾燥した後250℃で1時間焼成し、さらに硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、貴金属を担持した複合酸化物担体触媒を得た。

【0056】この複合酸化物担体触媒を1000℃で5時間大気流通下でモデル耐久試験した後、触媒の状態解析を行った。X線回折による測定の結果、耐久試験後の触媒中に含まれるセリアとジルコニアは均一に複合酸化物中で固溶しており、その結晶子径は4.6nmであり、5~10nmの2次粒子径を持つ粒子が主成分となりアルミナ担体中に均一に分散していた。また、バリウムに起因する回折線は認められなかった。これはアルミナおよびセリアとジルコニアの複合酸化物中にバリウムが固溶しているためと考えられる。バリウムが固溶することにより担体の耐熱性が向上し高い比表面積が維持される。

【0057】なお、この触媒の酸素吸蔵能(OSC)はセリア1モル当たり300℃、500℃、700℃でそれぞれ酸素ガス(O₂)として、0.08、0.11、0.12モルであった。なお、複合酸化物担体の比表面積は70~80m²/gを有していた。

【0058】

【表1】

試料	セリアとジルコニアの固溶状態	結晶子径nm	2次粒子径nm	酸素吸蔵能O ₂ /セル/セリア1モル			比表面積m ² /g	平均浄化率(%)
				300℃	500℃	700℃		
実施例1	均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.11	0.12	73	95
実施例2	均一固溶	5.3	5~10	0.077	0.105	0.12	70	94
実施例3	均一固溶	5.8	5~10	0.075	0.103	0.12	68	96
実施例4	均一固溶	4.8	5~10	0.08	0.11	0.12	68	96
実施例5	均一固溶	5.0	5~10	0.078	0.107	0.12	65	97
実施例6	下層は均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.11	0.12	75	98
実施例7	下層は均一固溶	6.2	16	0.07	0.11	0.12	78	98
比較例1	不均一固溶	測定不可	30	0.04	0.08	0.09	60	83
実施例8	均一固溶	4.6	5~10	0.085	0.113	0.121	80	96
実施例9	均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.109	0.12	73	93

【0059】（実施例2）実施例1に示すA液の構成元素の一つの硝酸バリウム0.05モルの代わりに、硝酸

ランタン6水和物0.05モルを用い、アンモニア水8.885モルと脱イオン水2400mlとを混合した水溶液(B液)を用いた洗浄液に脱イオン水を用いた以外は、実施例1と同様に触媒を調製し、耐久性を評価した。この触媒の状態は表1に併せて示す。

【0060】(実施例3)実施例2に示すA液の構成元素の一つの硝酸ランタン6水和物を添加しなかったこと以外は実施例2と同様な操作により触媒を調製し同様に評価した。この触媒の状態も表1に示す。

(実施例4)実施例1に示すA液の構成元素の一つの硝酸アルミニウム9水和物を2.35モル、硝酸ジルコニル2水和物0.3モル、硝酸セリウム(III)0.3モル、硝酸バリウム0.05モル、脱イオン水5768mlを混合した水溶液(A液)と、アンモニア水8.99モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合した水溶液(B液)を調製したこと以外は、実施例1と同様の操作により調製し、耐久評価をおこなった。この触媒の状態も表1に示す。

【0061】(実施例5)実施例1に示すA液の構成元素を硝酸アルミニウム9水和物2.354モル、硝酸ジルコニル2水和物0.35モル、硝酸セリウム(III)0.35モル、硝酸バリウム0.05モル、脱イオン水5768mlを混合した水溶液(A液)と、アンモニア水89.25モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合した水溶液(B液)を調製したこと以外は、実施例1と同様の操作により調製し、耐久評価をおこなった。この触媒の状態も表1に示す。

【0062】(実施例6)実施例1で合成した複合酸化物を、触媒容量1リットル当たり150gコートした触媒担体を調製し、これを硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり1.5gの白金を吸着担持した。その後乾燥した後500℃で1時間焼成した。

【0063】そのコート層の上に、硝酸セリウム(III)を添加しなかったこと以外は同様の方法で合成した複合酸化物を触媒容量1リットル当たり65gコートした。その後硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、2層コート貴金属担持触媒を得た。この触媒の状態も表1に示した。

【0064】(実施例7)実施例2に示すA液の硝酸アルミニウム9水和物を0.5モル、硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸セリウム(III)0.25モル、硝酸ランタン0.02モル、脱イオン水2リットルとして合成した複合酸化物粉末100部に、市販の耐熱性活性アルミナ50部を混合した触媒担体を触媒容量1リットル当たり150gコートした触媒担体を調製し、これを硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり1.5gの白金を吸着担持した。その後乾燥した後500℃で1時間焼成した。

【0065】そのコート層の上に、硝酸セリウム(III)と硝酸ランタンを添加しなかったこと以外は同様の方法で合成した担体を触媒容量1リットル当たり65gコートした。その後硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、2層コート層貴金属担持触媒を得た。この触媒の状態も表1に示した。

【0066】(比較例1)高速混合手段を用いずA液とB液をpHを測定しながら徐々に(約1分間で)加える方法で析出させた以外は実施例1と同様の方法で触媒を合成した。この触媒の状態も表1に示す。

(触媒性能評価)実施例1から実施例7で作製した触媒(触媒容量1.7リットル)をそれぞれ排気量2リットルのエンジンを持つガソリン自動車の排気管に取り付け、欧州走行を模擬した最高触媒床温度である約980℃の促進耐久走行試験を200時間行った。その後欧州走行を模擬した走行時の排気分析を触媒の上流部と下流部の排気について同時に行い、排気成分(NO_x 、H₂C、CO)の平均浄化率を測定した。その結果実施例の触媒の浄化率は、表1に示すように実施例1から7の順に、95、94、96、96、97、98、98%と高い値を示した。

【0067】同様の操作で比較例1の触媒についても平均浄化率を測定した。その結果平均浄化率が83%と実施例の触媒の平均浄化率の95%以上の値と比べて低い値を示した。

(実施例8)

(混合工程)実施例1のA液とB液を用い実施例1と同様の方法で、両液を2秒以内で均一に高速攪拌混合して複合酸化物前駆体を析出させた。

【0068】(分離工程)次のようなデカンテーション工程をおこなった。上記の前駆体を含む混合溶液を攪拌しながら、脱イオン水1リットルあたり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液を添加して全体を5倍に希釈した。その後高分子凝集剤(三洋化成工業(株)製、商品名サンフロック)の0.1%水溶液12リットルを希釈液に加えた。この希釈液を40rpm程度の速度で緩やかに均一に攪拌した後約20分静置し上澄み液を除去した。この工程を数回繰り返すことにより水溶液中の不純物(硝酸アンモニウム塩)を10%以下に除去した。

【0069】その後高分子凝集剤(三洋化成工業(株)製、商品名サンフロック)の水溶液と界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)とを、焼成後の酸化物重量に対し固形分として約2%ずつ添加した後、フィルタープレスにより濾過した。デカンテーション中に炭酸アンモニウム水溶液を用いる理由は、沈殿している炭酸バリウムの再溶解を防止するためである。

【0070】(焼成工程)その後、分離した複合酸化物

前駆体を105℃にて約20時間乾燥させた後、窒素気流中で650℃で1時間焼成した後、さらに大気中で650℃1時間焼成した。この焼成物をボールミルにより100メッシュ以下まで粉碎し、複合酸化物担体を得た。

【0071】この担体を実施例1と同様の方法でアトライター処理して複合酸化物担体粉末の二次粒子径を平均粒子径として3 μ m以下とした。このスラリーを400セル/インチのコーゼライト製モノリス担体にコートし、触媒容量1リットル当たり200gの酸化物担体がコートされた触媒担体を得た。これを硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり1.5gの白金を吸着担持した。その後、乾燥した後250℃で1時間焼成し、さらに硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、貴金属担持触媒を得た。

【0072】この触媒を1000℃で5時間大気流通下でモデル耐久試験し、触媒の状態解析を行った。X線回折による測定の結果、耐久試験後の触媒中に含まれるセリアとジルコニアは均一にアルミナ細孔中で固溶しており、その結晶子径は4.6nmであり、5~10nmの二次粒子径を持つ粒子が主成分となり、アルミナ担体中に均一に分散していた。また、バリウムに起因する回折線は認められなかった。

【0073】なお、この触媒の酸素吸蔵能は、表1に示すようにセリア1モル当たり300℃、500℃、700℃の評価温度でそれぞれ酸素ガス(O₂)として、0.085、0.113、0.121モルであった。なお、担体の比表面積は73~85m²/gを有していた。

(実施例9) 分離工程を行わず、乾燥温度を200℃としたこと以外は、実施例8と同様の方法で触媒を合成した。この触媒の状態も表1に示す。

【0074】(触媒性能評価) 実施例8と実施例9の担体に触媒を担持した後、触媒(触媒容量1.7リットル)をそれぞれ排気量2リットルのエンジンを持つガソリン自動車の排気管に取り付け、欧州走行を模擬した最高触媒床温度である約980℃の促進耐久走行試験を200時間行った。その後欧州走行を模擬した走行時の排気分析を触媒の上流部と下流部の排気について同時に行い、排気成分(NO_x、HC、CO)の平均浄化率を測定した。その結果実施例8、9の触媒の浄化率は、表1に示すよう96、93%と高い値を示した。

【0075】(実施例10) 硝酸アルミニウム9水和物2.35モル、硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸セリウム(III)0.25モル、硝酸バリウム0.05モル、硝酸白金水溶液(金属として)1.5g、硝酸ロジウム(金属として)0.3g、脱イオン水580mlを混合溶解した水溶液(A液)と、アンモニア水

8.4モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合溶解した塩基性水溶液(B液)を調整し、2秒以内で両者を均一に急速混合攪拌し、複合酸化物前駆体を析出させた。該前駆体が析出した水溶液中の不純物(例えば硝酸アンモニウム塩)を除去するため、この水溶液を攪拌しながら脱イオン水1リットルあたり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液により5倍に希釈した。その後1日静置した後上澄みを除去した。デカンテーションの操作を2回繰り返す、水溶液中の不純物の硝酸アンモニウム塩を10%以下まで除去した。

【0076】その後、高分子凝集剤(三洋化成工業(株)製、商品名サンフロク)と界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)を、焼成後の酸化物重量に対し固形分として約2%づつ添加した後、フィルタープレスにより濾過分離した。分離した複合酸化物前駆体は、105℃にて約20時間乾燥させた。複合酸化物前駆体は、窒素ガス中600℃で1時間仮焼し、さらに650℃で1時間焼成した。この焼成物をボールミルにより粉碎し、複合酸化物を得た。なお、調製は、上記の量の正数倍量で製造した。窒素ガス中で仮焼するのは、高分子凝集剤と界面活性剤を酸素の少ない雰囲気中で焼成することにより、前駆体を還元状態としてセリアとジルコニアの固溶率を高めたり、貴金属を析出させやすくする効果がある。

【0077】この複合酸化物100部に水100部、硝酸アルミニウム9水和物20部、ペーマイト5部を混合し、アトライターで約2時間攪拌混合して触媒スラリーを得た。このスラリーを400セル/インチのコーゼライト製モノリス担体にコートし、触媒容量1リットル当たり200gの複合酸化物がコートされた触媒を得た。

【0078】この触媒を1000℃で5時間大気流通下でモデル耐久試験し、触媒の状態解析を行った。結果を表2に示す。X線回折による測定の結果、耐久後の触媒中に含まれるセリアとジルコニアは均一に固溶しており、その結晶子径は4.6nmであり、5~10nmの二次粒子径を持つ粒子が主成分となりアルミナ担体中に均一に分散していた。また、バリウムに起因する回折線は認められなかった。

【0079】なお、この触媒の酸素吸蔵能はセリア1モル当たり300℃、500℃、700℃の評価温度においてそれぞれ酸素ガス(O₂)として、0.08、0.11、0.12モルであった。なお、触媒担体の比表面積は83m²/gを有していた。前記と同様のデカンテーション後、フィルタープレスにより濾別することにより、フィルタープレスしたケーキ中に含まれる硝酸アンモニウム塩を約1%程度まで低下させた。

【0080】デカンテーション中に炭酸アンモニウム水溶液を用いる理由は、沈殿している炭酸バリウムの再溶

解を防止するためである。実施例で使用したアトライターとは、内容積6リットルのジルコニア製容器内に直径5ミリメートルのジルコニアボール6kgを充填し、その中へ触媒スラリーの原料2kgを入れ、この中でジルコニア製の回転翼を150rpmで回転させることにより触媒スラリーの原料を粉碎混合するものである。これにより触媒粉末の二次粒子を平均粒子径として $3\mu\text{m}$ 以下とした。

【0081】本実施例では、上記の様なアトライターを用いたが、通常用いられるボールミルに触媒スラリーの*10

*原料を入れ粉碎混合してもよい。また、粉碎混合の方法としては特に限定されない。

(実施例11) 実施例10に示す触媒の硝酸バリウム0.05モルの代わりに、硝酸ランタン6水和物0.05モルと、B液としてアンモニア水9モルと脱イオン水2400mlを混合した水溶液を用いた以外は、実施例10と同様にして触媒を調製し、耐久性を評価した。この触媒の状態は表2に示す。

【0082】

【表2】

試料	セリアとジルコニアの固溶状態	結晶子径nm	2次粒子径nm	酸素吸蔵能 $\text{O}_2/\text{ml/g}$ (セリア)			比表面積 m^2/g	平均浄化率(%)
				300℃	500℃	700℃		
実施例10	均一固溶	4.6	5~10	0.085	0.113	0.121	83	96
実施例11	均一固溶	5.3	5~10	0.078	0.106	0.12	75	95
実施例12	均一固溶	5.8	5~10	0.076	0.104	0.12	70	94
実施例13	均一固溶	4.8	5~10	0.082	0.112	0.12	69	96
実施例14	均一固溶	5.0	5~10	0.079	0.108	0.12	67	98
実施例15	下層は均一固溶	4.6	5~10	0.082	0.111	0.12	76	98
実施例16	下層は均一固溶	6.1	16	0.075	0.11	0.12	78	98
比較例2	均一固溶	8.0	数 μm	0.03	0.05	0.12	80	82

【0083】(実施例12) 実施例11に示す触媒において、硝酸ランタン6水和物を添加しなかったこと以外は実施例11と同様な操作により触媒を調製し、同様に評価した。この触媒の状態も表2に示す。

(実施例13) 実施例10に示す触媒において硝酸アルミニウム9水和物2.35モル、硝酸ジルコニウム2水和物0.3モル、硝酸セリウム(III)0.3モル、硝酸バリウム0.5モル、脱イオン水5768mlを混合した水溶液(A液)と、アンモニア水8.99モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合した水溶液(B液)を調製したこと以外は、実施例10と同様の操作により調製し、耐久評価をおこなった。この触媒の状態も表2に示す。

【0084】(実施例14) 実施例10に示す触媒の硝酸アルミニウム9水和物2.354モル、硝酸ジルコニウム2水和物0.35モル、硝酸セリウム(III)0.35モル、硝酸バリウム0.05モル、脱イオン水5800mlを混合した水溶液(A液)と、アンモニア水9.25モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合した水溶液(B液)を調製したこと以外は、実施例10と同様の操作により調製し、耐久評価をおこなった。この触媒の状態も表2に示す。

【0085】(実施例15) ロジウムを添加しなかった

ことおよび白金の添加量が2gであること以外は実施例10で合成した複合酸化物と同じ複合酸化物を合成し、触媒容量1リットル当たり150gコートした触媒を調製した。その後乾燥した後500℃で1時間焼成した。

【0086】そのコート層の上に、硝酸セリウム(III)と白金を添加しなかったことおよびロジウムの添加量が1.2gであること以外は同様の方法で合成した触媒を触媒容量1リットル当たり50gコートした。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、2層コート触媒を得た。この触媒の状態も表2に示した。

(実施例16) 硝酸アルミニウム9水和物0.5モル、硝酸ジルコニウム2水和物0.25モル、硝酸セリウム(III)0.25モル、硝酸ランタン0.02モル、脱イオン水2リットル、硝酸白金(白金として0.5g分)の混合液A液と、アンモニア水(アンモニア2.9モル分)と脱イオン水1リットルの混合液B液とを調製し、2秒以内で両者を均一に急速混合攪拌し、複合酸化物前駆体を析出させた。

【0087】この液を脱イオン水で5倍に希釈した後、フィルタープレスし、複合酸化物前駆体を含むケーキを得た。これに0.1リットルの脱イオン水と平均二次粒子径 $3\mu\text{m}$ 、比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ の市販の高耐熱活性アルミナ(γ -アルミナ)粉末50gを混練し均一

に混合した。これを150℃で気流乾燥した後、650℃で1時間大気中で焼成した。この複合酸化物100部に水100部、硝酸アルミニウム9水和物20部、ペーマイト5部をアトライターで約2時間攪拌混合してスラリーとした。

【0088】このスラリーを400セル/インチのコージェライト製モノリス担体にコートし、触媒容積1リットル当たり150gの複合酸化物をコートした。これを150℃で乾燥した後650℃で1時間焼成した。その後、触媒容積1リットル当たり1gの白金を硝酸白金水溶液により含浸担持した。これを150℃で乾燥した後650℃で1時間焼成した。

【0089】さらに、硝酸アルミニウム9水和物0.5モル、硝酸ジルコニウム2水和物0.25モル、脱イオン水1.5リットル、硝酸ロジウム（ロジウムとして0.3g分）の混合液A液と、アンモニア水（アンモニア2.1モル分）と脱イオン水0.5リットルの混合液B液とを調製し、2秒以内で両者を均一に急速混合攪拌し、複合酸化物前駆体を析出させた。

【0090】この液を脱イオン水で5倍に希釈し、一日静置した後上澄みを除去した。その後高分子凝集剤と界面活性剤を、焼成後の酸化物重量に対する固形分として2重量%づつ添加した後フィルタープレスし、複合酸化物前駆体を含むケーキを得た。これを150℃で気流乾燥した後、650℃で1時間大気中で焼成した。この複合酸化物100部に水100部、硝酸アルミニウム9水和物20部、ペーマイト5部をアトライターで約2時間攪拌混合してスラリーとした。このスラリーを上記で作製したモノリス触媒上に、触媒容量1リットル当たり57gの複合酸化物をコートした。これをさらに150℃で乾燥した後650℃で1時間焼成し、2層コート白金-ロジウム担持触媒を得た。

【0091】この触媒も実施例10の触媒と同様に耐久性と状態を評価した。この触媒の状態も表2に示す。

（比較例2）ランタン安定化活性アルミナ粉末120gに対して、金属原子比1:1のセリアージルコニア複合酸化物粉末0.5モルと、水200部、硝酸アルミニウム9水和物20部、ペーマイト10部を混合し、アトライターで約2時間攪拌混合し触媒担体のスラリーを得た。このスラリーを400セル/インチのコージェライト製モノリス担体にコートし、触媒容量1リットルあたり200gの酸化物担体がコートされた触媒担体を得た。これを硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットルあたり1.5gの白金を担持した。その後、乾燥した後250℃で1時間焼成し、さらに硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットルあたり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後、250℃で1時間焼成し、貴金属担持触媒を得た。

【0092】この触媒を1000℃で5時間大気流通下でモデル耐久試験し、触媒の状態解析を行った。この触

媒の状態も表2に示す。

（浄化性能評価）実施例10から16の触媒（触媒容量1.7リットル）を排気量2リットルのエンジンを持つガソリン自動車の排気管に取り付け、欧州走行を模擬した最高触媒床温約980℃の加速耐久走行試験を200時間行った。その後欧州走行を模擬した走行時の排気分析を触媒の上流部と下流部の排気について同時に行い、排気成分（NO_x、HC、CO）の平均浄化率を測定した。その結果実施例の触媒の浄化率は、実施例10から16の順に、96、95、94、96、98、98、98%と高い値を示した。

【0093】同様の操作で比較例2の触媒についても平均浄化率を測定した。その結果82%と上記の実施例の触媒と比べて低い値を示した。実施例の触媒と比較例の触媒を比較すると、高温域（700℃）でのOSCには差が認められない。これはセリアの持つ飽和酸素吸蔵量（OSC）に大きな差がないことを示している。しかし、低温域（300℃）でのOSCには2倍以上の差がある。これは活性点である貴金属の比表面積と相関を持つことがこれまでの検討の結果、明らかになってきている。したがって、実施例の触媒は比較例の触媒に比べ、貴金属が高分散化していると推察される。なお、各触媒の触媒層粉末をかきとり、X線回折測定を行った。その結果からも実施例の触媒の貴金属粒子径は比較例の触媒の貴金属粒子径より細かいことが確認された。

【0094】実施例の触媒は貴金属粒子径が細かく維持でき、高耐熱化が図れた原因の1つとしては、貴金属を担体に高分散化できたため、個々の貴金属粒子の凝集を抑制できたものと推察される。一方、比較例2の触媒においては、貴金属を後担持しているため、触媒層の比較的表面近傍に貴金属が高濃度に分布している。したがって、高濃度部の貴金属は耐久試験中に凝集し易い。また、貴金属と、セリアとの相互作用が低いことも、低温域でのOSCが低い原因の1つと考えられる。

【0095】（実施例17）表3に示す実施例の耐久触媒No. 215の組成比になる量比の硝酸アルミニウム9水塩、硝酸ジルコニウム2水和物、硝酸セリウム(III)、硝酸白金水溶液、硝酸ロジウム水溶液に、これらが酸化物になった後の固形分として、10重量%となるよう脱イオン水を添加し、これに十分攪拌した後、セリウムのモル量の1.5倍量の30重量%過酸化水素水を添加し、水溶液Aを調製した。

【0096】これら硝酸塩を中和するに必要な量の1.8倍量の30重量%アンモニア水を水溶液Bとした。水溶液Aと水溶液Bを5秒以下で急速混合し前駆体含有スラリーを得た。このスラリーをるつぼに入れ、炉内温度300℃の炉中で1時間静置した後、600℃/時間の昇温速度にて650℃まで昇温し、650℃で1時間大気中で焼成した。

【0097】この複合酸化物を、二次粒子径が0.5～

1mm□になるように一部破碎し、篩で選別した。このペレット状の複合酸化物を、下記の耐久試験条件で耐久試験し、実施例耐久触媒No. 215とした。

耐久試験条件：1000℃に達するまでの昇温時はストイキ雰囲気で昇温した後、(ストイキ) ⇄ (5% O₂ + *

*ストイキ)の変動ガスを用いて、変動周期10分、1000℃、5時間、各ガスとして流量1リットル/分、試料8種、各2gをるつぽに入れて耐久試験を行った。

【0098】

【表3】

実施例	耐久触媒No.	担体組成 (モル/リットル)				焼成条件	調製法
		1/2(Al ₂ O ₃)	CeO ₂	ZrO ₂	1/2(Y ₂ O ₃)		
17	215	2.2000	0.2500	0.2500		650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
18	216	2.2000	0.1667	0.3333		↑	共沈→焼成
19	217	2.2000	0.1250	0.3750		↑	共沈→焼成
20	218	1.6500	0.3875	0.3875		↑	共沈→焼成
21	219	1.6500	0.2583	0.5167		↑	共沈→焼成
22	220	1.6500	0.1938	0.5813		↑	共沈→焼成
23	221	1.1000	0.5250	0.5250		↑	共沈→焼成
24	222	1.1000	0.3500	0.7000		↑	共沈→焼成
25	223	1.1000	0.2625	0.7875		↑	共沈→焼成
26	227	1.1000	0.5250	0.5250		650℃, 1hr, Air→100℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
27	228	1.1000	0.3500	0.7000		650℃, 1hr, Air→100℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
28	229	1.1000	0.2625	0.7875		650℃, 1hr, Air→100℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
29	231	2.2000	0.2250	0.2250	0.0500	650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
30	232	1.0000	1.0000	1.000		650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
比較例触媒3	230	粉末(120g)	(Ce,Zr)O ₂ 粉末(0.5mol)				粉末混合→Pt+Rh 混合塩を含む

共通仕様：貴金属添加量 (Pt:1.5g/リットル, Rh:0.3g/リットル)

【0099】(実施例18～25および29、30) 実施例17と同様の方法で表3の組成比で耐久触媒216～223、および231、232を調製し、実施例18～25および29、30の触媒とした。

(実施例26～28) 実施例23～25の耐久試験前の触媒を1000℃2時間、窒素+5%水素ガス中で処理した後、同様の耐久試験をした触媒を耐久触媒227、228、229とした。

【0100】(比較例3) ランタン安定化活性アルミナ粉末120gに対して、金属原子比1:1のセリアージルコニア複合酸化粉末0.5モルを粉末混合した。そしてこの混合粉末を硝酸白金水溶液(白金1.5g分)と硝酸ロジウム水溶液(ロジウム0.3g分)の混合水溶液に添加した。このスラリーを蒸発乾固し二次粒子径が0.5～1mm□になるように一部破碎し、篩で選別した。このペレット状の複合酸化物を、実施例17と同様の耐久試験条件で耐久試験し、比較例3の耐久触媒N

o. 230とした。

【0101】実施例17～30の触媒および比較例3の触媒を以下の方法で酸素吸蔵能を評価した。ここでは雰囲気変動時における雰囲気保持時間によって評価した。その結果を表4に示す。300℃と500℃の評価温度について2回測定した理由は、700℃の還元条件で前処理する前後の触媒性能を評価する目的で行ったものである。

【0102】酸素吸蔵能評価条件：1% H₂ + He (100ccm) 2.5分と1% O₂ (50ccm) 2.5分サイクル

評価温度：300℃→500℃→700℃→500℃→300℃(各温度で13分間測定)

試料量：1/2000 (リットル-cat分) 約0.1g

【0103】

【表4】

23

24

実施例 (比較例)	耐久触媒 No.	雰囲気保持時間 (sec)				
		300℃	500℃	700℃	500℃	300℃
17	215	4	22	28	24	19
18	216	2	16	24	20	13
19	217	2	13	17	15	10
20	218	16	36	43	37	32
21	219	11	30	37	32	24
22	220	11	23	29	23	17
23	221	31	45	55	47	38
24	222	11	34	43	36	27
25	223	12	26	34	27	22
26	227	54	61	71	64	55
27	228	27	43	54	44	33
28	229	20	29	42	30	19
29	231	4	17	23	19	14
30	232	45	80	100	83	68
比較例触媒3	230	4	19	30	20	6

【0104】比較触媒3に比べ実施例17～30の触媒は、低温域（300℃）で特に酸素吸蔵能が向上している。セリア添加量の多い触媒では、高温域での酸素吸蔵能も高くなっている。また、実施例23～25の触媒と実施例26～28の触媒を比較しても明らかなように、還元処理により酸素吸蔵能を向上できる。この還元処理の効果としては、セリア-ジルコニアの固溶促進および、貴金属の活性化（析出処理と還元）、プレシントによる貴金属の耐熱性向上等の効果が考えられる。

【0105】

【発明の効果】本発明の複合酸化物担体は、セリア、ジルコニウムの均一固溶体やジルコニア微粒子などのがγ-アルミナ中に一次粒子のまま分散している。そのためこの複合酸化物に貴金属を高い分散状態で添加した複合酸化物含有触媒では、ジルコニアの特性が有効に生かされるとともに、触媒の貴金属の安定性、各元素の分散性

が向上するため、評価温度300℃でOSCが現行の担体に比べて、2倍以上向上した。さらに微細なジルコニアの作用により、複合酸化物含有触媒は、耐熱性に優れ、貴金属を安定に保持し、耐硫黄被毒性に優れた排ガス浄化触媒として有用である。

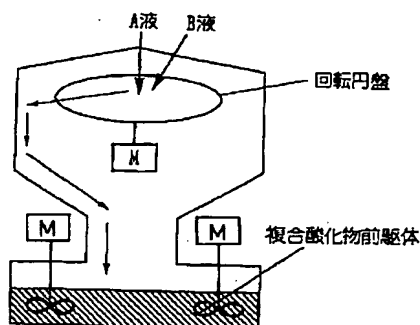
【0106】また、本発明の複合酸化物は、各元素が均一に分散し、各相の中では均一な固溶体型製をさせることができると共に、各相間の微粒化や高分散化ができる特徴を有しているのでセンサ材料、電池材料、光学材料半導体材料および構造材料等の広範囲に応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

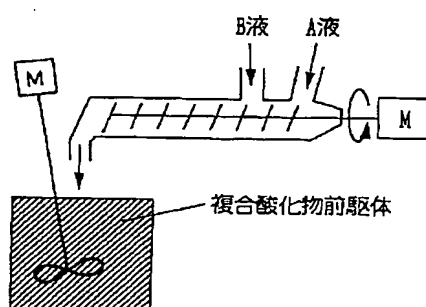
【図1】本図は、急速混合を回転円盤上で遠心力を利用して行う装置の概略模式図である。

【図2】本図は、急速混合を回転翼を用いて行う装置の概略模式図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 23/63

C 0 1 F 17/00

B

32/00

Z A B

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

C 0 1 F 17/00

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)11月24日

【公開番号】特開平10-182155

【公開日】平成10年(1998)7月7日

【年通号数】公開特許公報10-1822

【出願番号】特願平9-266748

【国際特許分類第6版】

C01G 25/00

B01D 53/94

B01J 21/06

23/10

23/16

23/63

32/00 ZAB

C01F 17/00

【FI】

C01G 25/00

B01J 21/06 A

23/10 A

23/16 A

32/00 ZAB

C01F 17/00 B

B01D 53/36 104 A

B01J 23/56 301 A

【手続補正書】

【提出日】平成11年1月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数元素の塩溶液から短時間(数秒以内)で前駆体を形成する前駆体形成工程と、得られた該前駆体を加熱して複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特徴とする複合酸化物。

【請求項2】高濃度の複数元素の塩溶液を用いて該複数元素からなる酸化物前駆体を形成し、該酸化物前駆体を直接焼成することにより製造される複数の相を含むことを特徴とする複合酸化物。

【請求項3】セリウムもしくはジルコニウムのうち少なくとも1種、およびアルミニウムからなる複数元素の塩溶液と、短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体を形成する前駆体形成工程と、得られた該酸化物前駆体を加熱して複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特徴とする複合酸化物担体。

【請求項4】セリウム、ジルコニウムおよびアルミニウムのうち少なくとも2種からなる複数元素の塩と触媒金属の塩とを含む塩溶液と、短時間で該複数元素からなる酸化物前駆体と該触媒金属とを含む混合物を析出させる前駆体形成工程と、

析出した該混合物を加熱して得られる該触媒金属を含む複合酸化物とする焼成工程によって製造されることを特徴とする複合酸化物含有触媒。

【請求項5】複数元素の塩溶液は、アルカリ金属、バリウムを含むアルカリ土類金属、鉄を含む遷移金属、およびランタンを含む希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載の複合酸化物担体。

【請求項6】複数元素の塩溶液および/または混合溶液および/または洗浄液は、高分子凝集剤、過酸化水素、界面活性剤、および水溶性高分子から選ばれる少なくとも一種をさらに含むことを特徴とする請求項3または請求項5に記載の複合酸化物担体。

【請求項7】セリウムもしくはジルコニウムの少なくとも一種、およびアルミニウムからなる複合酸化物担体であって、1000℃、5時間空気中での熱処理の前後で、セリウム酸化物(セリア)とジルコニウム酸化物

(ジルコニア)の結晶子径が10nm以下であることを特徴とする複合酸化物担体。

【請求項8】Al:(Ce+Zr)で表されたAl、CeおよびZrの原子の比率が1:0.01から1:5の範囲であることを特徴とする請求項3または請求項7に記載の複合酸化物担体。

【請求項9】Al:(Ce+Zr)で表されたAl、CeおよびZrの原子の比率が1:0.05から1:2の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の複合酸化物担体。

【請求項10】Al:(Ce+Zr)で表されたAl、CeおよびZrの原子の比率が1:0.2から1:2の範囲であり、Ce:Zrの原子の比率が1:5から1:0.2の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の複合酸化物担体。

【請求項11】Ce:Zrの原子比率が1:0.8から1:1.25の範囲であることを特徴とする請求項8または請求項10に記載の複合酸化物担体。

【請求項12】Al:Zrの原子比率が1:0.01から1:5の範囲であることを特徴とする請求項3または請求項7に記載の複合酸化物担体。

【請求項13】Al:Zrの原子比率が1:0.02から1:2の範囲であることを特徴とする請求項12に記載の複合酸化物担体。

【請求項14】アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および希土類金属から選ばれる少なくとも一種の金属元素と、AlおよびZrからなり、(Al+Zr):前記金属元素、の原子比率が1:0.01から1:0.2の範囲であることを特徴とする請求項3または請求項7に記載の複合酸化物担体。

【請求項15】AlとZrを含む複合酸化物からなる担体と、該担体に担持された少なくともロジウム(Rh)を含む触媒金属を担持した第1触媒と、該担体に担持された白金(Pt)およびパラジウム(Pd)の少なくとも一種を含む第2触媒と、多孔質担体と、からなり前記第1触媒および前記第2触媒は混合あるいは二層構造として配置されていることを特徴とする複合酸化物含有触媒。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】また、触媒担体として貴金属を安定に保つ担体とするためには、アルミナとジルコニアとの比率は、Al:Zr原子比が1:0.01~1:5の範囲であり、Al:Zr原子比が1:0.02~1:2の範囲がより好ましい。さらに1:0.02~1:1がより好ましい。さらに、AlとZr:その他の添加剤の合計の原子比が1:0.01~1:0.2の範囲が望ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】この担体を実施例1と同様の方法でアトライター処理して複合酸化物担体粉末の二次粒子径を平均粒子径として3μm以下とした。このスラリーを400セル/インチのコーゼライト製モノリス担体にコートし、触媒容量1リットル当たり200gの酸化物担体がコートされた触媒担体を得た。これを硝酸白金水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり1.5gの白金を吸着担持した。その後、乾燥した後250℃で1時間焼成し、さらに硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、触媒容量1リットル当たり0.3gのロジウムを吸着担持した。その後乾燥した後250℃で1時間焼成し、貴金属担持触媒を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】(実施例10)硝酸アルミニウム9水和物2.35モル、硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸セリウム(III)0.25モル、硝酸バリウム0.05モル、硝酸白金水溶液(金属として)1.5g、硝酸ロジウム(金属として)0.3g、脱イオン水5800mlを混合溶解した水溶液(A液)と、アンモニア水8.4モル、炭酸アンモニウム0.075モル、脱イオン水2400mlを混合溶解した塩基性水溶液(B液)を調整し、2秒以内に両者を均一に急速混合攪拌し、複合酸化物前駆体を析出させた。該前駆体が析出した水溶液中の不純物(例えば硝酸アンモニウム塩)を除去するため、この水溶液を攪拌しながら脱イオン水1リットルあたり炭酸アンモニウム0.5gを溶解した水溶液により5倍に希釈した。その後1日静置した後上澄みを除去した。デカンテーションの操作を2回繰り返し、水溶液中の不純物の硝酸アンモニウム塩を10%以下まで除去した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】(実施例12)実施例11に示す触媒において、硝酸ランタン6水和物を添加しなかったこと以外は実施例11と同様な操作により触媒を調製し、同様に評価した。この触媒の状態も表2に示す。

(実施例13)実施例10に示す触媒において硝酸アルミニウム9水和物2.35モル、硝酸ジルコニル2水和

物 0.3 モル、硝酸セリウム (III) 0.3 モル、硝酸バリウム 0.05 モル、脱イオン水 5768 ml を混合した水溶液 (A 液) と、アンモニア水 8.99 モル、炭酸アンモニウム 0.075 モル、脱イオン水 2400 ml を混合した水溶液 (B 液) を調製したこと以外は、実施例 10 と同様の操作により調製し、耐久評価をおこなった。この触媒の状態も表 2 に示す。

【手続補正 6】

実施例	耐久触媒 No.	担体組成 (モル/リットル)				焼成条件	調製法
		1/2(Al ₂ O ₃)	CeO ₂	ZrO ₂	1/2(Y ₂ O ₃)		
17	215	2.2000	0.2500	0.2500		650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
18	216	2.2000	0.1667	0.3333		↑	共沈→焼成
19	217	2.2000	0.1250	0.3750		↑	共沈→焼成
20	218	1.6500	0.3875	0.3875		↑	共沈→焼成
21	219	1.6500	0.2583	0.5167		↑	共沈→焼成
22	220	1.6500	0.1938	0.5813		↑	共沈→焼成
23	221	1.1000	0.5250	0.5250		↑	共沈→焼成
24	222	1.1000	0.3500	0.7000		↑	共沈→焼成
25	223	1.1000	0.2625	0.7875		↑	共沈→焼成
26	227	1.1000	0.5250	0.5250		650℃, 1hr, Air→1000℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
27	228	1.1000	0.3500	0.7000		650℃, 1hr, Air→1000℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
28	229	1.1000	0.2625	0.7875		650℃, 1hr, Air→1000℃, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
29	231	2.2000	0.2250	0.2250	0.0500	650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
30	232	1.0000	1.0000	1.000		650℃, 1hr, Air	共沈→焼成
比較例触媒 3	230	粉末(120g)	(Ce, Zr)O ₂ 粉末(0.5mol)				粉末混合→Pt+Rh 混合塩を含浸

共通仕様：貴金属添加量 (Pt:1.5g/ℓ、Rh:0.3g/ℓ)

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正内容】

【0106】また、本発明の複合酸化物は、各元素が均

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】

【表 3】

一に分散し、各相の中では均一な固溶体を形成させることができると共に、各相間の微粒化や高分散化ができる特徴を有しているのでセンサ材料、電池材料、光学材料半導体材料および構造材料等の広範囲に応用が可能である。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The multiple oxide characterized by manufacturing two or more yuan according to the precursor formation process which forms a precursor from the salting in liquid of base for a short time (less than several seconds), and the baking process which heats this obtained precursor and is used as a multiple oxide.

[Claim 2] The multiple oxide characterized by including two or more phases manufactured by forming the high-concentration oxide precursor which consists of these two or more elements using the salting in liquid of base, and calcinating this oxide precursor directly.

[Claim 3] Multiple oxide support characterized by being manufactured [of two or more yuan] according to the precursor formation process which forms the oxide precursor which consists of at least one sort and aluminum among a cerium or a zirconium, and which serves as salting in liquid of base from these two or more elements for a short time, and the baking process which heats this obtained oxide precursor and is used as a multiple oxide.

[Claim 4] The multiple oxide content catalyst characterized by to be manufactured according to the baking process used as the multiple oxide containing the precursor formation process which deposits the mixture containing the oxide precursor which serves as salting-in liquid containing the salt of base, and the salt of a catalyst metal of two or more yuan which consists of at least two sorts in a cerium, a zirconium, and aluminum from these two or more elements for a short time, and this catalyst metal, and this catalyst metal that heats this depositing mixture and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the multiple oxide content catalyst containing a multiple oxide, multiple oxide support, and a catalyst metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the three way component catalyst used for emission gas purification is exposed to an elevated temperature, the oxygen occlusion capacity (Following OSC is called) demonstrated by Seria will decline. This is started by dissolution to oxidization of catalytic activity metals, such as platinum and palladium, and a condensation of Seria of a co-catalyst and a catalytic activity metal, and the support of a rhodium etc. In a catalyst with still lower oxygen occlusion capacity, the operating environment of a catalytic activity metal is easy to be exposed to the ambient atmosphere to change, and there is fault by which degradation (condensation and dissolution) of a catalytic activity metal (platinum, palladium, rhodium) is promoted further.

[0003] So, in JP,4-4043,A, there is an indication of the oxide support which was going to solve this by acting as Mr. [of an alumina, Seria and the zirconia / coprecipitation], and distributing a zirconia between each aforementioned element. Moreover, in JP,7-300315,A, there is an indication of oxide support which settled a cerium and zirconium ion by adding a charged particle (alumina). However, in the coprecipitation approach and mixing percentage which were indicated here, the dispersibility of each configuration element did not improve to the forge fire which improves OSC and the rate of purification.

[0004] Moreover, in JP,7-315840,A, there is an indication of the aluminum oxide-cerium oxide-zirconium dioxide content compound support which mixed and formed sediment and alumina powder which were obtained from the solution containing a cerium salt and a zirconium salt. However, each constituent cannot manufacture multiple oxide support with high dispersibility by this approach, either.

[0005] Moreover, in the support which sank in and adjusted the solution containing a cerium salt and a zirconium salt to alumina powder, although the dispersibility of cerium oxide and a zirconium dioxide is high, the fault that compound-izing (dissolution) of cerium oxide and a zirconium dioxide is not enough has it. Furthermore, the catalyst which carried out adsorption support of the noble metals was known by the support which mixed activated-alumina powder and the Seria-zirconia multiple oxide powder, and this did not have enough OSC in a low-temperature region, either.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The multiple oxide excellent in the thermal resistance which this invention was made in view of the above-mentioned situation, and altitude is made to carry out homogeneity distribution of each configuration element, and contains two or more phases, The multiple oxide support which made magnitude of the microcrystal of the oxide containing the cerium and/or zirconium which constitute this multiple oxide support, and a secondary particle below the specific value in order to raise especially the thermal resistance as catalyst support, It aims at offering the multiple oxide content catalyst which has neither grain growth of an activity catalyst metal, nor

dissolution into support, and was excellent in thermal resistance also under the elevated temperature.
[0007]

[Means for Solving the Problem] Like the conventional mixed means, when a basic solution is gradually added to the dissolution solution of the salt of each configuration element component, the configuration element (for example, zirconium hydroxide) which is easy to precipitate by low pH precipitates previously by the difference in pH to which each configuration element precipitates, and floc is formed only by the single configuration element. Then, other configuration elements precipitate and floc is formed. Therefore, the advanced dispersibility of each target configuration element is not acquired. Consequently, there was a problem that sufficient compound-ization (dissolution) was not obtained after baking.

[0008] this invention persons complete this invention, as a result of repeating examination wholeheartedly for solution of this trouble. The multiple oxide of this invention is characterized by manufacturing two or more yuan according to the precursor formation process which forms a precursor from the salting in liquid of base for a short time (less than several seconds), and the baking process which heats this obtained precursor and is used as a multiple oxide.

[0009] The multiple oxide of this invention forms the high-concentration oxide precursor which consists of these two or more elements using the salting in liquid of base, and is characterized by including two or more phases manufactured by calcinating this oxide precursor directly. Multiple oxide support of this invention is characterized by being manufactured [of two or more yuan] according to the precursor formation process which forms the oxide precursor which consists of at least one sort and aluminum among a cerium or a zirconium, and which serves as salting in liquid of base from these two or more elements for a short time, and the baking process which heats this obtained oxide precursor and is used as a multiple oxide.

[0010] The multiple oxide content catalyst of this invention is characterized by to be manufactured according to the baking process which uses as the multiple oxide containing the precursor formation process which deposits the mixture containing the oxide precursor which serves as salting-in liquid containing the salt of base, and the salt of a catalyst metal of two or more yuan which consists of at least two sorts in a cerium, a zirconium, and aluminum from these two or more elements for a short time, and this catalyst metal, and this catalyst metal that heats this depositing mixture and is obtained.

[0011] The salting in liquid of an element may also contain further two or more at least one sorts chosen from said alkali metal and alkaline-earth-metal element containing barium, the transition-metals element containing iron, and the rare earth metal element containing a lanthanum. As for the precursor formation process which forms the oxide precursor which consists of these two or more elements in said short time, it is desirable to mix said salting in liquid and said alkaline solution within in several seconds with the high-speed mixing means by which it is mixable in a short time.

[0012] The precursor of said oxide which consists of an element may carry out isolation baking with a decantation means, and may form this precursor. As for said catalyst metallic element, it is desirable that they are at least one sort of noble metals chosen from platinum, palladium, and a rhodium. As for said multiple oxide, it is desirable for the cerium contained in this oxide and 60% or more of the zirconium to distribute as a secondary particle with a particle diameter of 30nm or less while the diameter of microcrystal of Seria and a zirconia is 10nm or less before and after 1000-degree-C heating of 5 hours in air.

[0013] the separation process to which said baking process isolates and refines said precursor from mixed liquor with a decantation means, and the baking process which calcinates the isolated precursor -- since -- it can become. At said separation process, at least one sort in a polymer coagulant, a surfactant, or a water soluble polymer may be added into a precursor and mixed liquor at the penetrant remover of addition and/or a precursor, and an impurity may be removed.

[0014] Moreover, at the baking process of the above-mentioned multiple oxide content catalyst, you may calcinate, after mixing a high polymer coagulant, a water soluble polymer, a surface active agent, carbon powder, etc. before baking of a precursor. A rare earth metal and a zirconium are included in transition metals. That is, the metal of 1B of the 4th, 5th, and 6th period of the periodic table, 2B, 3A,

4A, 5A, 6A and 7A, and eight groups is meant. Moreover, alkali metal and an alkaline earth metal mean 1A of the 2nd - the 7th period of the periodic tables, such as a lithium, sodium, a potassium, beryllium, magnesium, and calcium, and 2A group's metallic element. Moreover, this multiple oxide can be used as a catalyst ingredient, for example, the active substance and electrode material of a sensor or a cell, an optical material, a semiconductor material, a structural material, and a general exhaust air purification catalyst. For example, it is related with a part of support, such as a three way component catalyst, a NOX catalyst, or an oxidation catalyst, or support, and the support approach of a co-catalyst.

[0015] As this multiple oxide, moreover, aluminum₂O₃/(Ce, Zr) O₂, aluminum₂O₃/ZrO₂, aluminum₂O₃/CeO₂, SiO₂/(Ce, Zr) SiO₂ [O₂ and]/TiO₂, ZrO₂/ZrO₂ [TiO₂ and]/SiC, It thinks as the multiple oxide of a presentation of versatility, such as aluminum₂O₃/Pt, aluminum₂O₃/Rh, and aluminum₂O₃/Pd, and its combination. In addition, the multiple oxide of this invention puts a thing including multiple oxide support and a multiple oxide content catalyst.

[0016] The multiple oxide support and the multiple oxide content catalyst of this invention constitute the multiple oxide which the cerium which constitutes support, or one sort and aluminum of a zirconium distributed to homogeneity extremely. For this reason, the thermal resistance of support improves and hypertrophy of the grain of the multiple oxide which constitutes support, and sintering of grains are controlled. For this reason, the catalyst which uses the multiple oxide support of this invention becomes the thing excellent in the heat-resistant property.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Two or more elements which constitute a multiple oxide from the same manufacture approach as the multiple oxide support described below or the manufacturing method of calcinating directly the precursor obtained from the high-concentration solution containing the salt of base of two or more yuan being used for the multiple oxide of this invention can form two or more with a phases of two or more phases.

[0018] The multiple oxide support and the multiple oxide content catalyst of this invention have the description resulting from the manufacture approach. That is, the multiple oxide support of this invention and a multiple oxide support content catalyst have the special feature in the multiple oxide manufactured by the approach of consisting of a precursor formation process and a baking process. In addition, about the point which it compound-izes a catalyst component to coincidence in case a multiple oxide content catalyst forms the precursor of a multiple oxide with a precursor formation process, and forms the precursor of a multiple oxide, the multiple oxide support of this invention and a multiple oxide support content catalyst are the same. For this reason, the multiple oxide support of this invention is explained first.

[0019] The precursor formation process of the multiple oxide support of this invention is a process which forms the oxide precursor which consists of at least one sort and aluminum among the cerium which constitutes a multiple oxide, or a zirconium, and which mixes the salting in liquid of base, and the alkaline solution of two or more yuan with a high-speed mixing means, and consists of these two or more elements. At least one sort chosen from alkali metal, the alkaline earth metal containing barium, the transition-metals element containing iron and a lanthanum, and the rare earth metal element containing an yttrium as an element which constitutes support in addition to a cerium, a zirconium, and aluminum shall be included.

[0020] A rare earth metal and a zirconium are included in said transition metals. That is, the metal of 1B of the 4th, 5th, and 6th period of the periodic table, 2B, 3A, 4A, 5A, 6A and 7A, and eight groups is meant. Moreover, alkali metal and an alkaline earth metal mean 1A of the 2nd - the 7th period of the periodic tables, such as a lithium, sodium, a potassium, beryllium, magnesium, and calcium, and 2A group's metallic element.

[0021] Moreover, the multiple oxide containing the above-mentioned metallic oxide can be used as a catalyst ingredient, for example, a sensor and the activity catalyst of a cell, an electrode material and a general emission-gas-purification catalyst, an optical material, a semiconductor material, a structural material, etc. Specifically, it can use for a part of support, such as a three way component catalyst, a NOX catalyst, or an oxidation catalyst, or support, and the support approach of a co-catalyst.

[0022] Cerium (Ce) In order to reach, or to distribute homogeneity to altitude in an alumina and to use a zirconium (Zr) as a multiple oxide, the range of 1:0.01-1:5 has [the presentation] desirable aluminum:(Ce+Zr) atomic ratio. furthermore, aluminum:(Ce+Zr) atomic ratio -- 1:0.02-1:2 -- the range of 1:0.05-1:1 is more desirable still more preferably.

[0023] Moreover, in order to consider as the support which maintains noble metals at stability as catalyst support, the range of an aluminum:Zr atomic ratio is 1:0.01-1:5, and the range of 1:0.02-1:2 has an aluminum:Zr atomic ratio more desirable [the ratio of an alumina and a zirconia]. 1:0.02-1:1 are Yoriko's better ** to a pan. Furthermore, aluminum and Zr: The range of 1:0.01 to 1:0.2 has the desirable atomic ratio of the sum total of other additives.

[0024] In order for multiple oxide support to maintain high OSC after an elevated-temperature durability test, the range of aluminum:(Ce+Zr) atomic ratio is 1:0.2-1:2, and, as for the ratio with an alumina, Seria, and a zirconia, it is desirable that a Ce:Zr atomic ratio is 1:5 to 1:0.2. Furthermore, it is more desirable that a Ce:Zr atomic ratio is 1:0.8 to 1:1.25.

[0025] In addition, it is not necessary to add Seria especially in the support aiming only at stabilization of noble metals. OSC needs to add a cerium in required support. One or more kinds of additives chosen from alkaline earth metal, such as Ba and La, and a rare earth metal as a stabilizer may be used for other additive elements. Since these additive elements will reduce thermal resistance conversely if it adds too much mostly, they are not desirable.

[0026] Each configuration element which forms the multiple oxide of this inventions, such as a cerium, a zirconium, and aluminum, is used as a salt, and is adjusted to the salting in liquid which dissolved two or more configuration elements using the solvent which these salts dissolve in homogeneity. A sulfate, a nitrate, a hydrochloride, acetate, etc. can be used as a salt of each configuration element. Moreover, water and alcohols can be used as a solvent which dissolves the salt of a configuration element in homogeneity. Furthermore, for example, an aluminum hydroxide, a nitric acid, and water may be mixed and used as a raw material of an aluminium nitrate.

[0027] As an alkaline solution which carries out high-speed mixing for a short time, each configuration element fully compound-izes in said salting in liquid (dissolution), and the solution which can form the precursor which has advanced dispersibility can be used. For example, the water solution and the alcoholic solution which dissolved ammonia, the ammonium carbonate, the sodium hydroxide, the potassium hydroxide, the sodium carbonate, etc. can be used. In addition, since that it is nine or more promotes the deposit reaction of a precursor, pH of an alkaline solution is more desirable.

[0028] The dissolution solution and alkaline solution of the formed salt of two or more configuration elements are mixed by the high-speed mixing means by which it is mixable in a short time, precipitate deposits by the counteraction by the alkali solution of a dissolution solution, and the precursor of an oxide is formed. A means mixable by ultrashort time amount (less than several seconds preferably less than 1 second) is said for the solution (B) which dissolved the salting in liquid (A) which the configuration element dissolved in homogeneity, the salt of a configuration element, and the alkali more than the equivalent as this high-speed mixing means in a certain fixed volume. If this means has short mixing time, it will not be limited to a specific thing. The dissolution solution and alkaline solution of a salt may be heated beforehand, or may be pressurized.

[0029] For example, preparing (A) liquid for the container of predetermined capacity, preparing (B) liquid for another container as a high-speed mixing means, and stirring (A) liquid powerfully As shown in a means to pour in (B) liquid into it and to mix by ultrashort time amount and a means to mix above-mentioned A liquid and B liquid conversely, and a pan at drawing 1 In a container, prepare a rapid pivotable disk and mixed liquor and the receptacle section of an oxide precursor to generate are prepared under this container. While pouring (A) liquid and (B) liquid into coincidence and carrying out high-speed mixing of both the liquid on a disk on a revolving disk using a centrifugal force, to the means and pan which carry out uptake of the product, in a lower part The approach of making carry out high-speed rotation of the rotary wing within a cylinder-like container with a curled form rotary wing as shown in drawing 2 R> 2, and carrying out uptake of the oxide precursor which introduced (B) liquid into (A) liquid, mixed at high speed, and was generated from opening of a cylinder etc. is mentioned.

[0030] In this high-speed mixing, the difference in the deposit rate of the various oxide precursors by the difference in pH with delicate salting in liquid and alkaline solution of a configuration element is canceled. And a soluble oxide precursor and a poorly soluble oxide precursor can deposit in coincidence immediately, and the oxide precursor distributed to homogeneity by the desired presentation can be formed. That is, with a high-speed mixing means, a deposit rate is quick, a specific oxide has priority, it does not deposit, and all oxides deposit in coincidence. For this reason, all oxides deposit in homogeneity as a precursor. Consequently, a precursor can form in altitude the particle which carried out homogeneity distribution by desired presentation regardless of the class of configuration element.

[0031] A decantation or filtration may separate from a mother solution, and the generated oxide precursor may carry out dilution removal of the salt which remains by carrying out washing purification further. In case this precursor is separated, a polymer coagulant, a surfactant, a water soluble polymer, etc. can be added to mixed liquor or a penetrant remover, it can separate into it, and improvement in the workability of separation and description of a precursor can be made good by washing.

[0032] In addition, a decantation here pours a supernatant away calmly, removes the oxide precursor and its upper supernatant which precipitated at the bottom of a container, and means a means to collect precipitate. For example, a decantation is made as follows. It dilutes 5 times with the water solution which dissolved 0.5g of ammonium carbonates per 1l. of deionized water, stirring 10l. of water solutions with which the multiple oxide precursor deposited. 12l. of 0.1% water solutions of a polymer coagulant is added after that, and this liquid is gently stirred at the rate of 40rpm extent to homogeneity. It puts for about 20 minutes after that, and a supernatant is removed. Furthermore, identity operation is repeated twice. (However, the addition of the polymer coagulant water solution of the 2nd henceforth is made into 4l.)

Moreover, it dilutes 5 times with the water solution which dissolved 0.5g of ammonium carbonates per 1l. of deionized water, stirring this water solution, in order to remove, the impurity, for example, the ammonium-nitrate salt, in the water solution with which the multiple oxide precursor containing a barium carbonate deposited, for example. After putting after that for one day, a supernatant is removed, identity operation is repeated further twice and the impurity in a water solution (ammonium-nitrate salt) is removed to 1% or less. Then, the ammonium-nitrate salt contained in the cake which carried out the filter press is reduced to about 0.1% by filtering with the filter press. The reason for using an ammonium-carbonate water solution during a decantation is for preventing remelting of a precipitating barium carbonate. In addition, when not adding the element of the fusibility of barium etc., it is not necessary to add an ammonium carbonate. However, especially the approach of a decantation is not limited to this.

[0033] By removing an impurity from an oxide precursor, there is effectiveness which promotes compound-ization (dissolution) of a constituent in the baking process of a multiple oxide precursor. Moreover, it is effective in the ability to reduce the yield of the NOX gas in a baking process. Addition of a high polymer coagulant, a surface active agent, a water soluble polymer, and hydrogen peroxide solution can raise the effectiveness of a decantation, and filterability, can enlarge pore volume of the oxide support after baking, or can promote compound-ization of a constituent.

[0034] By using a polymer coagulant, the very fine particle of the depositing oxide precursor can be made to be able to stick to the macromolecule of the shape of a straight chain with 10,000 molecular weight which constitute a polymer coagulant, and, specifically, it can consider as about 1cm floc from several mm called flocks. Thereby, the settling velocity of the oxide precursor under decantation is raised, and rinsing effectiveness is raised. Moreover, in order that a precursor may form floc, a subsequent filtration process becomes easy. Furthermore, the time amount of a filtration process can be shortened by performing a filter press or a belting press at high speed using a filter cloth with a coarse eye.

[0035] Especially the class of a polymer coagulant, a surfactant, and water soluble polymer is not limited. It is good at the macromolecule of a cation system, an anion system, and the Nonion system. However, since there is a possibility of reducing catalytic activity when sodium, sulfur, chlorine, etc. remain in a catalyst, if possible, it is desirable to use the macromolecule of the Nonion system. As a high

polymer coagulant, a cellulose, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned as polyoxyethylene alkyl ether and a water soluble polymer as a commercial flocculant and a surface active agent.

[0036] Moreover, pore can be made to form in the multiple oxide after baking by adding one or more kinds chosen from a high polymer coagulant, a surface active agent, a water soluble polymer, or carbon powder. This pore volume is not especially restricted, although decided by the class and addition of a macromolecule. Furthermore, if hydrogen peroxide solution is added, compound-ization (dissolution) of a constituent can be promoted.

[0037] The sludge by which separation purification was carried out is calcinated after desiccation. Although especially the desiccation approach is not limited, it may perform spray dry, flash drying, a vacuum drying, etc. If the polymer coagulant used at the time of washing at the time of baking, the water soluble polymer, and the surfactant remain, at the time of baking, pore can be formed in an oxide and the catalyst engine performance can be raised to it. Moreover, you may calcinate, after mixing particle powder, such as carbon, to a sludge.

[0038] It is desirable to usually perform baking in atmospheric air 600 degrees C or more for 1 hour or more. Moreover, before baking in atmospheric air, temporary quenching may be carried out in inert gas air currents, such as nitrogen gas. An oxide precursor oxidizes by baking and a multiple oxide generates it. Moreover, 500 degrees C or more of baking may be desirably calcinated by reducing atmosphere 900 degrees C or more. In addition, the obtained baking object can also be used as a fine multiple oxide with means, such as grinding. The multiple oxide powder which each configuration element distributed to altitude by this at homogeneity is obtained easily.

[0039] As for the multiple oxide manufactured, each configuration element holds an almost uniform distributed condition by dissolution etc. As for the diameter of microcrystal of the Seria-zirconia which constitutes a multiple oxide, it is desirable that it is 5nm or less. Furthermore, as for this multiple oxide support, it is desirable for the cerium contained in a multiple oxide and 60% or more 30nm or less of the zirconia to distribute as a secondary particle 20nm or less more preferably while the diameter of microcrystal of the Seria-zirconia is 10nm or less after processing at 1000 degrees C among air for 5 hours.

[0040] As a definition of the diameter of microcrystal in this case, or particle diameter, spacing to which the alumina particle or the aluminum atom intervenes between the Seria-zirconia microcrystal or a particle is meant. Moreover, you may be spacing which the Seria-zirconia crystal, the particle, or the atom is distributing as inclusion to an alumina particle or alumina microcrystal. If the particle diameter of the diameter of microcrystal in a multiple oxide becomes larger than 30nm, since the rate of the Seria and/or the zirconia which act effectively as a multiple oxide support catalyst falls, the activity of noble metals will fall, or OSC as a catalyst will fall and the purification engine performance to NOX, HC, and CO of the three way component catalyst under a fluctuation ambient atmosphere will fall, it is not desirable. Furthermore, since OSC and the purification engine performance become low also when compound-izing (dissolution) with cerium oxide and a zirconium dioxide is not enough, it is not desirable. Moreover, since degradation (condensation and dissolution into support) of the catalytic activity metal (platinum, palladium, rhodium) supported is promoted, it is not desirable.

[0041] This multiple oxide can be carried out to below 3 micrometerphi by making secondary particle diameter into mean particle diameter by making it the shape of a slurry, for example, carrying out grinding mixing using grinders, such as attritor and a ball mill. The coat of the multiple oxide of the shape of this slurry is carried out to honeycomb support etc., and it can be used as support for the 3 yuan purification catalysts for emission gas purification, such as an automobile.

[0042] Namely, the multiple oxide of this invention can support at least one sort further chosen from the noble metals, for example, the platinum, the palladium, and the rhodium of catalytic activity, and can make it a catalyst. For example, the multiple oxide which supported noble metals is covered, or this multiple oxide is beforehand supported to a monolith base, a noble-metals element is supported to the product made from cordierite, or the monolith base made from metal after that, and it can be used for it as a three way component catalyst for emission gas purification. The precious metal catalyst supported by this multiple oxide support is excellent in thermal resistance, and also shows sulfur-proof poisoning

nature and phosphorus-proof poisoning nature further.

[0043] Beforehand, the noble-metals element is mixed by the above mentioned multiple oxide, and the multiple oxide content catalyst of this invention is distributed. That is, the noble-metals element is dissolving in the salting in liquid which forms the precursor of an oxide as a salt. And the oxide precursor containing a noble-metals element and two or more elements which form a multiple oxide is obtained by mixing this salting in liquid and the solution made from alkali with a high-speed mixing means. And the catalyst which consists of a multiple oxide with which noble metals were intermingled is acquired by calcinating this.

[0044] As for said noble-metals element, it is desirable that it is at least one sort chosen from platinum, palladium, and a rhodium. The multiple oxide content catalyst of this invention is formed in the condition of aluminum, the cerium, the oxide that contains at least two elements among zirconiums, and the noble-metals element having been mixed, and having distributed to homogeneity. Therefore, since the stability of noble metals and the dispersibility of a configuration element improve while the property of noble metals is employed efficiently effectively, for example, when a cerium and a zirconium are included, OSC with an evaluation temperature of 300 degrees C improves more than twice [about] compared with the conventional catalyst.

[0045] Moreover, in order to distribute as a very fine particle to homogeneity in a multiple oxide, it is hard coming to condense noble metals. Consequently, it excels in thermal resistance, noble metals are held to stability, and it becomes the multiple oxide catalyst which is excellent in high OSC, obtaining the high rate of purification of HC, CO, and NOX and sulfur-proof poisoning nature, and phosphorus-proof poisoning nature. The amount of the noble-metals element used as a catalyst is not limited that what is necessary is [especially] just about (it is 0.02 - 10 % of the weight in a powdered condition) 0.05-20g/l. per ll. of amounts of the range which shows the usual catalytic activity, for example, a monolithic catalyst.

[0046] In addition to this, alkaline earths, such as barium (Ba), iron (Fe), and a lanthanum (La), alkali metal, transition metals, a rare earth metal, etc. may be included in the multiple oxide content catalyst of this invention as a stabilizer. Moreover, it may mix with the conventional catalyst or catalyst support, and the multiple oxide content catalyst of this invention may be used (it is possible to use mixing of powder or some noble metals, even if it sinks in later).

[0047] In the synthesis method furthermore explained above, an oxide precursor may be formed using the salting in liquid of a high-concentration multiple oxide, and a high-concentration alkaline solution, and the approach of calcinating an oxide precursor directly may be used. Since the viscosity of 1. precursor becomes high, and it becomes an oxide by this, checking Brownian motion, or a high-concentration impurity's sticking to the detailed precipitate in a precursor, and controlling nuclear growth, the multiple oxide which maintained the detailed diameter of microcrystal and detailed particle diameter is compoundable. 2. While the impurity contained in a precursor calcinates, by carrying out decomposition desorption, it becomes possible to change into the condition of being easy to grind a multiple oxide. 3. Since in process, effectiveness, like the need for waste water treatment is lost is acquired.

[0048] The salt of base and the concentration by which an alkaline solution is maintained at stability are sufficient as two or more yuan, and it may warm [which is included in a solution], or the high concentration said here may be pressurized, and may raise solubility.

[0049]

[Example] An example explains concretely below.

The water solution which carried out the mixed dissolution of 2.35 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.25 mols (III) of cerium nitrates, 0.05 mols of barium nitrates, and the 5768ml of the deionized water (A liquid), (Example 1) The water solution (B liquid) which carried out the mixed dissolution of 8.312 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and the 2400ml of the deionized water is adjusted. The turntable was rotated at the rate of about 5000 rpm using the high-speed mixing equipment shown in drawing 1 , and it poured in at the rate which fills coincidence with A liquid and B liquid on the turntable, and both liquid mixes to

homogeneity within 1 second.

[0050] Mixed liquor and the depositing oxide precursor collide with a container wall according to a centrifugal force, flow down caudad, and uptake is carried out with an oxide precursor. The sludge was held to homogeneity by mixed liquor stirring by which uptake was carried out, and the mixture with the generated multiple oxide precursor added the penetrant remover repeatedly, and performed washing by the decantation until the amount of the ammonium-nitrate salt which adds a penetrant remover further except for a supernatant solution by the decantation, washes a multiple oxide precursor, and is contained in a penetrant remover became 1/10 or less.

[0051] In addition, mixed liquor is diluted 5 times with the water solution which dissolved 0.5g of ammonium carbonates per 1l. of deionized water, stirring this water solution especially as the approach of the aforementioned decantation, in order to remove, the impurity, for example, the ammonium-nitrate salt, in the water solution with which the multiple oxide precursor deposited, although not limited. It put after that on the 1st and the supernatant was removed, and the impurity in a water solution (ammonium-nitrate salt) was removed until it became 10% or less.

[0052] By carrying out a ** exception with the filter press after that, the ammonium-nitrate salt contained in the cake which carried out the filter press was reduced to about 1%. The reason for using an ammonium-carbonate water solution during a decantation is for preventing remelting of a precipitating barium carbonate. The obtained multiple oxide precursor was calcinated at 650 degrees C for 1 hour, after making it dry at 105 degrees C for about 20 hours. The multiple oxide of the powder which ground the lump of a baking object which calcinated and got with the ball mill, and the desired configuration element distributed to homogeneity was obtained.

[0053] The water 100 section, the aluminium nitrate 9 hydrate 20 weight section, and the boehmite 5 weight section were mixed in this grinding multiple oxide 100 weight section, stirring mixing was carried out by attritor for about 2 hours, and the slurry of multiple oxide support was obtained. The multiple oxide support for catalyst support to which the coat of this slurry was carried out to the monolith support made from cordierite of 400 cels / inch, and the coat of the 200g [per catalyst capacity of 1l.] multiple oxide support was carried out was obtained.

[0054] In addition, attritor is filled up with with a diameter of 5 millimeters zirconia ball 6kg in the container made from a zirconia of 6l. of content volume, pays 2kg of slurry raw materials of multiple oxide support into it, and carries out grinding mixing of the multiple oxide support in a slurry by rotating the rotary wing made from a zirconia by 150rpm in this. Thereby, it could be 3 micrometers or less by making the secondary particle diameter of the multiple oxide support powder for catalyst support into mean particle diameter.

[0055] In this example, although the above attritor was used, the raw material of a catalyst support slurry may be paid to the ball mill usually used, and grinding mixing may be carried out. Moreover, it is not limited especially as the approach of grinding mixing. The multiple oxide support processed above was immersed in the nitric-acid platinum water solution, and adsorption support of the 1.5g [per catalyst capacity of 1l.] platinum was carried out. Then, after drying, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and it was further immersed in the nitric-acid rhodium water solution, and adsorption support of the 0.3g [per catalyst capacity of 1l.] rhodium was carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the multiple oxide support catalyst which supported noble metals was acquired.

[0056] After carrying out the model durability test of this multiple oxide support catalyst under 5-hour atmospheric-air circulation at 1000 degrees C, condition analysis of a catalyst was performed. As a result of measurement by the X diffraction, Seria and the zirconia which are contained in the catalyst after a durability test were dissolving in the multiple oxide to homogeneity, and it is 4.6nm, and the particle with the secondary particle diameter of 5-10nm became a principal component, and was distributing the diameter of microcrystal to homogeneity in alumina support. Moreover, the diffraction line resulting from barium was not accepted. This is considered because barium is dissolving in an alumina and the multiple oxide of Seria and a zirconia. When barium dissolves, the thermal resistance of support improves and a high specific surface area is maintained.

[0057] In addition, the oxygen occlusion ability (OSC) of this catalyst was 0.08, 0.11, and 0.12 mols as oxygen gas (O₂), respectively at 300 degrees C per one mol of Seria, 500 degrees C, and 700 degrees C. In addition, the specific surface area of multiple oxide support had 70-80m²/g.

[0058]

[Table 1]

試料	セリアとシリカの固溶状態	結晶子径 nm	2次粒子径 nm	酸素吸蔵能力 O ₂ /セリア			比表面積 m ² /g	平均浄化率 (%)
				300℃	500℃	700℃		
実施例 1	均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.11	0.12	73	95
実施例 2	均一固溶	5.3	5~10	0.077	0.105	0.12	70	94
実施例 3	均一固溶	5.8	5~10	0.075	0.103	0.12	68	96
実施例 4	均一固溶	4.8	5~10	0.08	0.11	0.12	68	96
実施例 5	均一固溶	5.0	5~10	0.078	0.107	0.12	65	97
実施例 6	下層は均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.11	0.12	75	98
実施例 7	下層は均一固溶	6.2	16	0.07	0.11	0.12	78	98
比較例 1	不均一固溶	測定不可	30	0.04	0.08	0.09	60	83
実施例 8	均一固溶	4.6	5~10	0.085	0.113	0.121	80	96
実施例 9	均一固溶	4.6	5~10	0.08	0.109	0.12	73	93

[0059] (Example 2) Instead of 0.05 mols of one barium nitrate of the configuration element of A liquid shown in an example 1, 0.05 mols of lanthanum nitrate 6 hydrates were used, except having used deionized water for the penetrant remover again using the water solution (B liquid) which mixed 8.885 mols of aqueous ammonia, and 2400ml of deionized water, the catalyst was prepared like the example 1 and endurance was evaluated. The condition of this catalyst is collectively shown in Table 1.

[0060] (Example 3) Except having not added one lanthanum nitrate 6 hydrate of the configuration element of A liquid shown in an example 2, the catalyst was prepared by the same actuation as an example 2, and it evaluated similarly. The condition of this catalyst is also shown in Table 1.

One aluminium nitrate 9 hydrate of the configuration element of A liquid shown in an example 1 2.35 mols, (Example 4) The water solution which mixed 0.3 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.3 mols (III) of cerium nitrates, 0.05 mols of barium nitrates, and 5768ml of deionized water (A liquid), Except having prepared the water solution (B liquid) which mixed 8.99 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and 2400ml of deionized water, it prepared by the same actuation as an example 1, and durable evaluation was performed. The condition of this catalyst is also shown in Table 1.

[0061] (Example 5) Except having prepared the water solution (A liquid) which mixed 2.354 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.35 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.35 mols (III) of cerium nitrates, 0.05 mols of barium nitrates, and 5768ml of deionized water for the configuration element of A liquid shown in an example 1, and the water solution (B liquid) which mixed 89.25 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and 2400ml of deionized water, it prepared by the same actuation as an example 1, and durable evaluation be performed. The condition of this catalyst is also shown in Table 1.

[0062] (Example 6) The catalyst support which carried out 150 g quart of multiple oxides compounded

in the example 1 per catalyst capacity of 1l. was prepared, this was immersed in the nitric-acid platinum water solution, and adsorption support of the 1.5g [per catalyst capacity of 1l.] platinum was carried out. After drying after that, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour.

[0063] 65 g quart of multiple oxides compounded by the same approach was carried out per catalyst capacity of 1l. except having not added a cerium nitrate (III) on the coat layer. It was immersed in the nitric-acid rhodium water solution after that, and adsorption support of the 0.3g [per catalyst capacity of 1l.] rhodium was carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the two-layer coat noble-metals support catalyst was acquired. The condition of this catalyst was also shown in Table 1.

[0064] Aluminium nitrate 9 hydrate of A liquid shown in an example 2 0.5 mols, (Example 7) 0.25 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.25 mols (III) of cerium nitrates, In 0.02 mols of lanthanum nitrates, and the multiple oxide powder 100 section compounded as 2l. of deionized water The catalyst support which carried out 150 g quart of catalyst support which mixed the heat-resistant activated-alumina 50 commercial section per catalyst capacity of 1l. was prepared, this was immersed in the nitric-acid platinum water solution, and adsorption support of the 1.5g [per catalyst capacity of 1l.] platinum was carried out. After drying after that, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour.

[0065] 65 g quart of support compounded by the same approach was carried out per catalyst capacity of 1l. except having not added a cerium nitrate (III) and a lanthanum nitrate on the coat layer. It was immersed in the nitric-acid rhodium water solution after that, and adsorption support of the 0.3g [per catalyst capacity of 1l.] rhodium was carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the two-layer coat layer noble-metals support catalyst was acquired. The condition of this catalyst was also shown in Table 1.

[0066] (Example 1 of a comparison) The catalyst was compounded by the same approach as an example 1 except having made it deposit by the approach of adding gradually (in about 1 minute), measuring pH for A liquid and B liquid not using a high-speed mixing means. The condition of this catalyst is also shown in Table 1.

(Catalyst performance evaluation) The catalyst (catalyst capacity of 1.7l.) produced in the example 7 from the example 1 was attached in the exhaust pipe of the gasoline automobile which has an engine with a displacement of 2l., respectively, and about 980-degree C promotion durable driving test which is whenever [highest catalyst floor temperature / which simulated the Europe transit] was performed for 200 hours. Exhaust air analysis at the time of the transit which simulated the Europe transit after that was performed to coincidence about exhaust air of the upper section of a catalyst, and a downstream, and the rate of average purification of an exhaust air component (NOX, HC, CO) was measured. As a result, the rate of purification of the catalyst of an example showed 95, 94, 96, 96, 97, and 98 or 98% and a high value in order of examples 1-7, as shown in Table 1.

[0067] The rate of average purification was measured also about the catalyst of the example 1 of a comparison by the same actuation. As a result, the rate of average purification showed the low value compared with 83% and 95% or more of value of the rate of average purification of the catalyst of an example.

(Example 8)

(Mixed process) Using A liquid and B liquid of an example 1, by the same approach as an example 1, high-speed stirring mixing of both the liquid was carried out within in 2 seconds at homogeneity, and the multiple oxide precursor was deposited.

[0068] (Separation process) The following decantation processes were performed. Stirring the mixed solution containing the above-mentioned precursor, the water solution which dissolved 0.5g of ammonium carbonates per 1l. of deionized water was added, and the whole was diluted 5 times. 12l. of 0.1% water solutions of a polymer coagulant (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, trade name SANFU lock) was added to the diluent after that. After stirring this diluent to homogeneity gently at the rate of 40rpm extent, it put for about 20 minutes and the supernatant was removed. The impurity in a water solution (ammonium-nitrate salt) was removed to 10% or less by repeating this process several times.

[0069] After that, the water solution and surface active agent (polyoxyethylene alkyl ether) of a polymer coagulant (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, trade name SANFU lock) were filtered with the filter press, after adding by a unit of about 2% as solid content to the oxide weight after baking. The reason for using an ammonium-carbonate water solution during a decantation is for preventing remelting of a precipitating barium carbonate.

[0070] (Baking process) After drying the separated multiple oxide precursor at 105 degrees C after that for about 20 hours and calcinating at 650 degrees C in a nitrogen air current for 1 hour, 650 degrees C was further calcinated in atmospheric air for 1 hour. The ball mill ground this baking object to 100 or less meshes, and multiple oxide support was obtained.

[0071] Attritor processing of this support was carried out by the same approach as an example 1, and it could be 3 micrometers or less by making the diameter of an aggregated particle of multiple oxide support powder into mean particle diameter. The catalyst support to which this slurry was made into the monolith support made from cordierite of 400 cels / inch ** coat, and the coat of the 200g [per catalyst capacity of 1l.] oxide support was carried out was obtained. This was immersed in the nitric-acid platinum water solution, and adsorption support of the 1.5g [per catalyst capacity of 1l.] platinum was carried out. Then, after drying, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and it was further immersed in the nitric-acid rhodium water solution, and adsorption support of the 0.3g [per catalyst capacity of 1l.] rhodium was carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the noble-metals support catalyst was acquired.

[0072] The model durability test of this catalyst was carried out under 5-hour atmospheric-air circulation at 1000 degrees C, and condition analysis of a catalyst was performed. As a result of measurement by the X diffraction, Seria and the zirconia which are contained in the catalyst after a durability test were dissolving in alumina pore to homogeneity, it is 4.6nm, the particle with the 5-10nm diameter of an aggregated particle became a principal component, and the diameter of microcrystal was distributed to homogeneity in alumina support. Moreover, the diffraction line resulting from barium was not accepted.

[0073] In addition, the oxygen occlusion ability of this catalyst was 0.085 and 0.113 or 0.121 mols as oxygen gas (O₂), respectively at the evaluation temperature of 300 degrees C per one mol of Seria, 500 degrees C, and 700 degrees C, as shown in Table 1. In addition, the specific surface area of support had 73-85m²/g.

(Example 9) A separation process was not performed but the catalyst was compounded by the same approach as an example 8 except having made drying temperature into 200 degrees C. The condition of this catalyst is also shown in Table 1.

[0074] (Catalyst performance evaluation) After supporting a catalyst to the support of an example 8 and an example 9, the catalyst (catalyst capacity of 1.7l.) was attached in the exhaust pipe of the gasoline automobile which has an engine with a displacement of 2l., respectively, and about 980-degree C promotion durable driving test which is whenever [highest catalyst floor temperature / which simulated the Europe transit] was performed for 200 hours. Exhaust air analysis at the time of the transit which simulated the Europe transit after that was performed to coincidence about exhaust air of the upper section of a catalyst, and a downstream, and the rate of average purification of an exhaust air component (NO_x, HC, CO) was measured. As a result, the rate of purification of the catalyst of examples 8 and 9 showed 96 or 93% and a high value, as shown in Table 1.

[0075] 2.35 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, (Example 10) The water solution which carried out the mixed dissolution of 0.25 mol [of cerium nitrates] (III), 0.05 mol [of barium nitrates], 1.5g [of nitric-acid platinum water solutions] (as metal), and nitric-acid rhodium 0.3g, and the 5800ml of the deionized water (as a metal) (A liquid), The basic water solution (B liquid) which carried out the mixed dissolution of 8.4 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and the 2400ml of the deionized water was adjusted, rapid mixing stirring of both was carried out within in 2 seconds at homogeneity, and multiple oxide precursive love was deposited. In order to remove the impurity in the water solution with which this precursor deposited (for example, ammonium-nitrate salt), it diluted 5 times with the water solution which dissolved 0.5g of ammonium carbonates per 1l. of deionized water, stirring this water solution. The supernatant was

removed after putting after that on the 1st. Actuation of a decantation was repeated twice and the ammonium-nitrate salt of the impurity in a water solution was removed to 10% or less.

[0076] Then, after adding by a unit of about 2% as solid content to the oxide weight after baking, filtration separation of a polymer coagulant (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, trade name SANFU lock) and the surface active agent (polyoxyethylene alkyl ether) was carried out with the filter press. The separated multiple oxide precursor was dried at 105 degrees C for about 20 hours. Temporary quenching of the multiple oxide precursor was carried out at 600 degrees C among nitrogen gas for 1 hour, and it was calcinated at 650 more degrees C for 1 hour. The ball mill ground this baking object and the multiple oxide was obtained. In addition, preparation was manufactured in the amount of positive-number double of the above-mentioned amount. By calcinating a polymer coagulant and a surfactant in an ambient atmosphere with little oxygen, carrying out temporary quenching in nitrogen gas has raised the rate of dissolution of Seria and a zirconia enough by making a precursor into reduced condition, and it has the effectiveness carried out that it is easy to deposit noble metals.

[0077] The water 100 section, the aluminium nitrate 9 hydrate 20 section, and the boehmite 5 section were mixed in this multiple oxide 100 section, stirring mixing was carried out by attritor for about 2 hours, and the catalyst slurry was obtained. The catalyst to which the coat of this slurry was carried out to the monolith support made from cordierite of 400 cels / inch, and the coat of the 200g [per catalyst capacity of 1l.] multiple oxide was carried out was acquired.

[0078] The model durability test of this catalyst was carried out under 5-hour atmospheric-air circulation at 1000 degrees C, and condition analysis of a catalyst was performed. A result is shown in Table 2. As a result of measurement by the X diffraction, Seria and the zirconia which are contained in the catalyst after durability are carrying out homogeneity dissolution, and the diameter of microcrystal was 4.6nm, and the particle with the 5-10nm diameter of an aggregated particle became a principal component, and was distributing it to homogeneity in alumina support. Moreover, the diffraction line resulting from barium was not accepted.

[0079] In addition, the oxygen occlusion ability of this catalyst was 0.08, 0.11, and 0.12 mols as oxygen gas (O₂) in the evaluation temperature of 300 degrees C per one mol of Seria, 500 degrees C, and 700 degrees C, respectively. In addition, the specific surface area of catalyst support had 83m²/g. The ammonium-nitrate salt contained in the cake which carried out the filter press was reduced to about 1% by carrying out a ** exception with the filter press after the same decantation as the above.

[0080] The reason for using an ammonium-carbonate water solution during a decantation is for preventing remelting of a precipitating barium carbonate. The attritor used in the example is filled up with with a diameter of 5 millimeters zirconia ball 6kg in the container made from a zirconia of 6l. of content volume, pays 2kg of raw materials of a catalyst slurry into it, and carries out grinding mixing of the raw material of a catalyst slurry by rotating the rotary wing made from a zirconia by 150rpm in this. Thereby, it could be 3 micrometers or less by making the aggregated particle of catalyst powder into mean particle diameter.

[0081] In this example, although the above attritor was used, the raw material of a catalyst slurry may be paid to the ball mill usually used, and grinding mixing may be carried out. Moreover, it is not limited especially as the approach of grinding mixing.

(Example 11) Except having used the water solution which mixed nine mols of aqueous ammonia, and 2400ml of deionized water with 0.05 mols of lanthanum nitrate 6 hydrates as B liquid instead of 0.05 mols of barium nitrates of the catalyst shown in an example 10, the catalyst was prepared like the example 10 and endurance was evaluated. The condition of this catalyst is shown in Table 2.

[0082]

[Table 2]

試料	セラミックスの固溶状態	結晶子径 nm	2次粒子 径nm	酸素吸蔵能力 ml/g			比表面積 m^2/g	平均浄化 率 (%)
				300℃	500℃	700℃		
実施例10	均一固溶	4.6	5~10	0.085	0.113	0.121	83	96
実施例11	均一固溶	5.3	5~10	0.078	0.106	0.12	75	95
実施例12	均一固溶	5.8	5~10	0.076	0.104	0.12	70	94
実施例13	均一固溶	4.8	5~10	0.082	0.112	0.12	69	96
実施例14	均一固溶	5.0	5~10	0.079	0.108	0.12	67	98
実施例15	下層は均一固溶	4.6	5~10	0.082	0.111	0.12	76	98
実施例16	下層は均一固溶	6.1	16	0.075	0.11	0.12	78	98
比較例2	均一固溶	8.0	数 μm	0.03	0.05	0.12	80	82

[0083] (Example 12) In the catalyst shown in an example 11, except having not added lanthanum nitrate 6 hydrate, the catalyst was prepared by the same actuation as an example 11, and it evaluated similarly. The condition of this catalyst is also shown in Table 2.

(Example 13) Except having prepared the water solution (A liquid) which mixed 2.35 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.3 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.3 mols (III) of cerium nitrates, 0.5 mols of barium nitrates, and 5768ml of deionized water in the catalyst shown in an example 10, and the water solution (B liquid) which mixed 8.99 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and 2400ml of deionized water, it prepared by the same actuation as an example 10, and durable evaluation was performed. The condition of this catalyst is also shown in Table 2.

[0084] (Example 14) Except having prepared the water solution (A liquid) which mixed 2.354 mols of aluminium nitrate 9 hydrates of the catalyst shown in an example 10, 0.35 mols of zirconium-nitrate 2 hydrates, 0.35 mols (III) of cerium nitrates, 0.05 mols of barium nitrates, and 5800ml of deionized water, and the water solution (B liquid) which mixed 9.25 mols of aqueous ammonia, 0.075 mols of ammonium carbonates, and 2400ml of deionized water, it prepared by the same actuation as an example 10, and durable evaluation was performed. The condition of this catalyst is also shown in Table 2.

[0085] (Example 15) the same multiple oxide as the multiple oxide compounded in the example 10 except the addition of having not added a rhodium and platinum being 2g -- compounding -- 150g quart per catalyst capacity of 1l. -- the catalyst carried out was prepared. After drying after that, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour.

[0086] the catalyst compounded by the same approach except the addition of having not added a cerium nitrate (III) and platinum on the coat layer and a rhodium being 1.2g -- 50g quart per catalyst capacity of 1l. -- it carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the two-layer coat catalyst was acquired. The condition of this catalyst was also shown in Table 2.

(Example 16) The mixed liquor A liquid of 0.5 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mols of zirconium nitrate 2 hydrates, 0.25 mols (III) of cerium nitrates, 0.02 mols of lanthanum nitrates, 2l. of deionized water, and nitric-acid platinum (0.5g as platinum) and mixed liquor B liquid of aqueous ammonia (a part for 2.9 mols of ammonia) and 1l. of deionized water were prepared, rapid mixing stirring of both was carried out within in 2 seconds at homogeneity, and the multiple oxide precursor was deposited.

[0087] After diluting this liquid with deionized water 5 times, the filter press was carried out and the cake containing a multiple oxide precursor was obtained. 50g of high heatproof activated-alumina (gamma-alumina) powder of marketing of 0.1l. deionized water, second [an average of] particle

diameter 3micrometerphi, and specific-surface-area of 150m²/g was kneaded to this, and it mixed to homogeneity. After carrying out flash drying of this at 150 degrees C, it calcinated in 1-hour atmospheric air at 650 degrees C. Stirring mixing of the water 100 section, the aluminium nitrate 9 hydrate 20 section, and the boehmite 5 section was carried out by attritor for about 2 hours, and it considered as the slurry at this multiple oxide 100 section.

[0088] The coat of this slurry was carried out to the monolith support made from cordierite of 400 cels / inch, and the coat of the 150g [per catalyst volume of 1l.] multiple oxide was carried out. After drying this at 150 degrees C, it calcinated at 650 degrees C for 1 hour. Then, sinking-in support of the 1g [per catalyst volume of 1l.] platinum was carried out with the nitric-acid platinum water solution. After drying this at 150 degrees C, it calcinated at 650 degrees C for 1 hour.

[0089] Furthermore, the mixed liquor A liquid of 0.5 mols of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mols of zirconium-nitrate 2 hydrates, 1.5l. of deionized water, and a nitric-acid rhodium (0.3g as a rhodium) and mixed liquor B liquid of aqueous ammonia (a part for 2.1 mols of ammonia) and 0.5l. of deionized water were prepared, rapid mixing stirring of both was carried out within in 2 seconds at homogeneity, and the multiple oxide precursor was deposited.

[0090] This liquid was diluted with deionized water 5 times, and the supernatant was removed after carrying out day gentle placement. After that, after adding a polymer coagulant and a surfactant by a unit of 2% of the weight as solid content to the oxide weight after baking, the filter press was carried out, and the cake containing a multiple oxide precursor was obtained. After carrying out flash drying of this at 150 degrees C, it calcinated in 1-hour atmospheric air at 650 degrees C. Stirring mixing of the water 100 section, the aluminium nitrate 9 hydrate 20 section, and the boehmite 5 section was carried out by attritor for about 2 hours, and it considered as the slurry at this multiple oxide 100 section. On the monolithic catalyst which produced this slurry above, the coat of the 57g [per catalyst capacity of 1l.] multiple oxide was carried out. After drying this at 150 more degrees C, it calcinated at 650 degrees C for 1 hour, and the two-layer coat platinum-rhodium support catalyst was acquired.

[0091] Endurance and a condition were evaluated like [this catalyst] the catalyst of an example 10. The condition of this catalyst is also shown in Table 2.

(Example 2 of a comparison) To 120g of lanthanum stabilization activated-alumina powder, 0.5 mols of the Seria-zirconia multiple oxide powder of the metal atomic ratio 1:1, the water 200 section and the aluminium nitrate 9 hydrate 20 section, and the boehmite 10 section were mixed, stirring mixing was carried out by attritor for about 2 hours, and the slurry of catalyst support was obtained. The catalyst support to which the coat of this slurry was carried out to the monolith support made from cordierite of 400 cels / inch, and the coat of the 200g [per catalyst capacity of 1l.] oxide support was carried out was obtained. This was immersed in the nitric-acid platinum water solution, and 1.5g [per catalyst capacity of 1l.] platinum was supported. Then, after drying, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and it was further immersed in the nitric-acid rhodium water solution, and adsorption support of the 0.3g [per catalyst capacity of 1l.] rhodium was carried out. After drying after that, it calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and the noble-metals support catalyst was acquired.

[0092] The model durability test of this catalyst was carried out under 5-hour atmospheric-air circulation at 1000 degrees C, and condition analysis of a catalyst was performed. The condition of this catalyst is also shown in Table 2.

(Purification performance evaluation) The catalyst (catalyst capacity of 1.7l.) of examples 10-16 was attached in the exhaust pipe of a gasoline automobile with an engine with a displacement of 2l., and the acceleration durable driving test with a highest catalyst floor temperature of about 980 degrees C which simulated the Europe transit was performed for 200 hours. Exhaust air analysis at the time of the transit which simulated the Europe transit after that was performed to coincidence about exhaust air of the upper section of a catalyst, and a downstream, and the rate of average purification of an exhaust air component (NOX, HC, CO) was measured. As a result, the rate of purification of the catalyst of an example showed 96, 95, 94, 96, 98, and 98 or 98% and a high value in order of examples 10-16.

[0093] The rate of average purification was measured also about the catalyst of the example 2 of a comparison by the same actuation. As a result compared with 82% and the catalyst of the above-

mentioned example, the low value was shown. A comparison of the catalyst of an example and the catalyst of the example of a comparison does not accept a difference in OSC in a pyrosphere (700 degrees C). This shows that there is no big difference in the amount (OSC) of saturation oxygen occlusion which Seria has. However, there is a twice [more than] as many difference as this in OSC in a low-temperature region (300 degrees C). It is becoming clear that this has the specific surface area of the noble metals which are the active spot, and correlation as a result of an old examination. Therefore, it is guessed that noble metals are high-decentralizing the catalyst of an example compared with the catalyst of the example of a comparison. In addition, the catalyst bed powder of each catalyst was written and X diffraction measurement was performed. It was checked also from the result that the noble-metals particle diameter of the catalyst of an example is finer than the noble-metals particle diameter of the catalyst of the example of a comparison.

[0094] Noble-metals particle diameter can maintain the catalyst of an example finely, and as one of the causes which was able to attain high heatproof-ization, since it high-decentralized noble metals to support, it is imagined to be what has controlled condensation of each noble-metals particle. since noble metals are back-supported in the catalyst of the example 2 of a comparison on the other hand -- a catalyst bed -- noble metals are comparatively distributed over high concentration near the front face. Therefore, it is easy to condense the noble metals of the high concentration section during a durability test. Moreover, it is considered to be one of the causes that OSC in a low-temperature region is low that noble metals and an interaction with Seria are also low.

[0095] (Example 17) After having added deionized water as solid content of Ushiro from whom these became an oxide so that it might become 10 % of the weight, and stirring enough to this, the 30-% of the weight hydrogen peroxide solution of the amount of 1.5 times of the molar quantity of a cerium was added in aluminium nitrate 9 monohydrate of the quantitative ratio which turns into a presentation ratio of durable catalyst No.215 of the example shown in Table 3, zirconium-nitrate 2 hydrate, the cerium nitrate (III), the nitric-acid platinum water solution, and the nitric-acid rhodium water solution, and the water solution A was prepared in them.

[0096] The 30-% of the weight aqueous ammonia of the amount of 1.8 times of a complement was used as the water solution B neutralizing these nitrates. Rapid mixing of a water solution A and the water solution B was carried out in 5 or less seconds, and the precursor content slurry was obtained. After putting this slurry into the crucible and putting all over a 300-degree C furnace whenever [furnace temperature] for 1 hour, the temperature up was carried out to 650 degrees C with the programming rate of 600 degrees C/hour, and it calcinated in 1-hour atmospheric air at 650 degrees C.

[0097] This multiple oxide was crushed in part so that the diameter of an aggregated particle might become 0.5-1mm**, and it was sorted out by the screen. The durability test of the multiple oxide of this pellet type was carried out on the following durability test conditions, and it was set to example durable catalyst No.215.

Durability-test conditions: After carrying out a temperature up in a SUTOIKI ambient atmosphere, using the fluctuation gas of <=> (SUTOIKI) (5%O₂+ SUTOIKI), flow rate a part for /and eight sorts of samples of 1l., and 2g each were put into the crucible as each gas at the time of a temperature up until it amounts to 1000 degrees C, and it performed the durability test for 1000 degrees C and 5 hours for fluctuation period 10 minutes.

[0098]

[Table 3]

実施例	耐久 触媒 No.	担体組成 (モル/リットル)				焼成条件	調製法
		1/2(Al ₂ O ₃)	CeO ₂	ZrO ₂	1/2(Y ₂ O ₃)		
17	215	2.2000	0.2500	0.2500		650°C, 1hr, Air	共沈→焼成
18	216	2.2000	0.1667	0.3333		↑	共沈→焼成
19	217	2.2000	0.1250	0.3750		↑	共沈→焼成
20	218	1.6500	0.3875	0.3875		↑	共沈→焼成
21	219	1.6500	0.2583	0.5167		↑	共沈→焼成
22	220	1.6500	0.1938	0.5813		↑	共沈→焼成
23	221	1.1000	0.5250	0.5250		↑	共沈→焼成
24	222	1.1000	0.3500	0.7000		↑	共沈→焼成
25	223	1.1000	0.2625	0.7875		↑	共沈→焼成
26	227	1.1000	0.5250	0.5250		650°C, 1hr, Air→100°C, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
27	228	1.1000	0.3500	0.7000		650°C, 1hr, Air→100°C, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
28	229	1.1000	0.2625	0.7875		650°C, 1hr, Air→100°C, 2hr, N ₂ +5%H ₂	共沈→焼成
29	231	2.2000	0.2250	0.2250	0.0500	650°C, 1hr, Air	共沈→焼成
30	232	1.0000	1.0000	1.000		650°C, 1hr, Air	共沈→焼成
比較例触媒3	230	粉末(120g)	(Ce,Zr)O ₂ 粉末(0.5mol)				粉末混合→Pt+Rh 混合塩を含む

共通仕様：貴金属添加量 (Pt:1.5g/リットル、Rh:0.3g/リットル)

[0099] (29 Examples 18-25 and 30) The durable catalysts 216-223, and 231 and 232 were prepared by the presentation ratio of Table 3 by the same approach as an example 17, and it considered as examples 18-25 and the catalyst of 29 and 30.

(Examples 26-28) After processing the catalyst before the durability test of examples 23-25 in 2 hours and +5% hydrogen gas of 1000-degree-C nitrogen, the catalyst which carried out the same durability test was made into the durable catalysts 227, 228, and 229.

[0100] (Example 3 of a comparison) Powder mixing of the 0.5 mols of the Seria-zirconia compound oxidation powder of the metal atomic ratio 1:1 was carried out to 120g of lanthanum stabilization activated-alumina powder. And this mixed powder was added in the mixed water solution of a nitric-acid platinum water solution (a part for 1.5g of platinum), and a nitric-acid rhodium water solution (a part for rhodium 0.3g). The part was crushed so that evaporation to dryness of this slurry might be carried out and the diameter of an aggregated particle might become 0.5-1mm**, and it sorted out by the screen. The durability test of the multiple oxide of this pellet type was carried out on the same durability test conditions as an example 17, and it was set to durable catalyst No.230 of the example 3 of a comparison.

[0101] The following approaches estimated oxygen occlusion ability for the catalyst of examples 17-30, and the catalyst of the example 3 of a comparison. Here, the ambient atmosphere holding time at the time of ambient atmosphere fluctuation estimated. The result is shown in Table 4. The reason measured twice about the evaluation temperature of 300 degrees C and 500 degrees C is performed in order to evaluate the catalyst engine performance before and after pretreating on 700-degree C reduction conditions.

[0102] oxygen occlusion ability evaluation condition: -- 1%H₂+helium (100ccm) 2.5 minutes, and 1% O₂ (50ccm) 2.5-minute cycle evaluation temperature: -- 300 degrees C -> 500 degrees C -> 700 degrees C -> 500 degrees C -> 300 degrees C (it measures for 13 minutes at each temperature)

The amount of samples: It is about 0.1g [0103] 1/2000 (a part for liter-cat).

[Table 4]

実施例 (比較例)	耐久触媒 No.	雰囲気保持時間 (sec)				
		300℃	500℃	700℃	500℃	300℃
17	215	4	22	28	24	19
18	216	2	16	24	20	13
19	217	2	13	17	15	10
20	218	16	36	43	37	32
21	219	11	30	37	32	24
22	220	11	23	29	23	17
23	221	31	45	55	47	38
24	222	11	34	43	36	27
25	223	12	26	34	27	22
26	227	54	61	71	64	55
27	228	27	43	54	44	33
28	229	20	29	42	30	19
29	231	4	17	23	19	14
30	232	45	80	100	83	68
比較例触媒 3	230	4	19	30	20	6

[0104] Compared with the comparison catalyst 3, oxygen occlusion ability of the catalyst [especially] of examples 17-30 is improving in the low-temperature region (300 degrees C). With the catalyst with many Seria additions, the oxygen occlusion ability in a pyrosphere is also high. Moreover, even if it compares the catalyst of examples 23-25 with the catalyst of examples 26-28, oxygen occlusion ability can be improved by reduction processing so that clearly. As effectiveness of this reduction processing, effectiveness, such as promotion of dissolution of the Seria-zirconia and activation (deposit processing and reduction) of noble metals, and heat-resistant improvement in the noble metals by the pre sinter, can be considered.

[0105]

[Effect of the Invention] Those, such as Seria, the homogeneity solid solution of a zirconium, and a zirconia particle, is distributing the multiple oxide support of this invention in gamma-alumina with a primary particle. Therefore, with the multiple oxide content catalyst which added noble metals in the state of high distribution to this multiple oxide, since the stability of the noble metals of a catalyst and the dispersibility of each element improved while the property of a zirconia is employed efficiently effectively, OSC improved more than twice compared with the present support with the evaluation temperature of 300 degrees C. It is useful as an emission-gas-purification catalyst which the multiple oxide content catalyst excelled [catalyst] in thermal resistance, held noble metals to stability according to an operation of a still more detailed zirconia, and was excellent in sulfur-proof poisoning nature.

[0106] Moreover, each element distributes to homogeneity, and in each phase, since the multiple oxide of this invention has the description which can perform the atomization of each interphase, and high decentralization, it is applicable [multiple oxide] to large areas, such as a sensor material, a cell ingredient, an optical material semiconductor material, and a structural material, while being able to carry out the uniform product made from a solid-solution mold.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] This Fig. is an outline diagram of equipment which performs rapid mixing on a rotating disc using a centrifugal force.

[Drawing 2] This Fig. is an outline diagram of equipment which performs rapid mixing using a rotary wing.

[Translation done.]